

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



“INSERCIÓN DE LITIO EN Nb_2O_5 , Ta_2O_5 Y $Ta_2W_2O_{17}$ ”

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
MAESTRIA EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN
INGENIERIA CERAMICA

POR
ANABEL ALVAREZ MENDEZ

OCTUBRE DE 1997

EM
D553
4
C.1



1080074578

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



“INSERCION DE LITIO EN Nb_2O_5 , Ta_2O_5 Y $Ta_8W_9O_{47}$ ”

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD
EN INGENIERIA CERAMICA

Por

ANABEL ALVAREZ MENDEZ

OCTUBRE DE 1997



TM
QD553
A4



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



“ INSERCIÓN DE LITIO EN Nb_2O_5 , Ta_2O_5 Y $Ta_8W_9O_{47}$ “

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD
EN INGENIERIA CERAMICA**

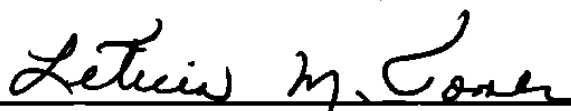
Por

ANABEL ALVAREZ MENDEZ

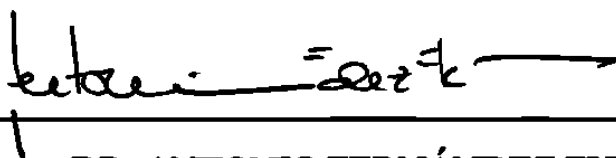
OCTUBRE DE 1997

“INSERCIÓN DE LITIO EN Nb₂O₅, Ta₂O₅ Y Ta₈W₉O₄₇.”

APROBACIÓN DE LA TESIS:



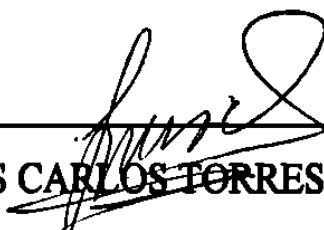
DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS



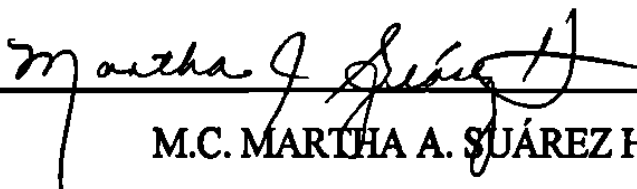
DR. ANTONIO FERNÁNDEZ FUENTES
CO-ASESOR



DR. AZAEL MARTÍNEZ DE LA CRUZ
REVISOR Y SINODAL



DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ
REVISOR Y SINODAL



M.C. MARTHA A. SUÁREZ HERRERA
COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS
EN CIENCIAS

DEDICATORIA

A mis grandes amores :

Mis hijos : Aldo Alonso, Rodrigo y un cariñito que todavía no nace.

Y a mi esposo : Ing. Juan Cruz García.

Quienes son el principal motor que impulsaron este trabajo y a mi vida, y son mi máxima felicidad.

A mis queridos padres :

Sra. María Inocencia Méndez de Alvarez

y Sr. Antonio Alvarez López

Con todo mi amor, agradecimiento y admiración. Por lo que han sacrificado a lo largo de su vida por mí y por lo que me han dado : TODO.

A mis queridos hermanos :

Rosa Elena, Melissa y Marco Antonio.

Por su constante cariño y apoyo, y por qué no, también por las peleas.

A quien hace todo posible :

DIOS.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Leticia M. Torres Guerra, por permitirme el privilegio de trabajar con su valioso grupo de investigación y por la confianza que siempre ha tenido en mí, su paciencia y apoyo total. Muchas gracias querida *Doc*.

Al Dr. Antonio Fernández Fuentes, por sus valiosas enseñanzas y paciente asesoría durante todo el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Azael Martínez de la Cruz, a quien *templé* su carácter, por toda su inmensurable ayuda y asesoría para la culminación de este trabajo. Muchísimas gracias, *amigo*.

Al Dr. Luis Carlos Torres González, *jefe*, por compartir sus conocimientos conmigo y por sus siempre atinados consejos.

A mis queridos compañeros y amigos, quienes *siempre* me ha apoyado en el trabajo y brindado amorosamente su amistad : Lorena y Jorge.

A TODO el personal de ese maravilloso Centro de Investigación llamado CIDEMAC, e *cual* laboro con orgullo. Especialmente a Normita, Alejandra, Juany, Crist *hía*, Laurita, Daniel, Polo e Isaías, por su desinteresada y enorme ayuda que m *daron*. Muchísimas gracias.

A la Facultad de Ciencias Químicas y a la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo brindado a través de los proyectos Ref. 1488-E9207 y DO603-9201.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCION

1.1 <i>Baterías Recargables de litio</i>	2
1.2 <i>Reacciones de inserción</i>	3
1.3 <i>Características de celdas y baterías</i>	4
1.4 <i>Materiales de inserción</i>	8
1.5 <i>Aspectos termodinámicos de la intercalación</i>	9
1.6 <i>Características estructurales de las fases de partida</i>	10
1.6.1 <i>Fase Nb₂O₅</i>	10
1.6.2 <i>Fase Ta₂O₅</i>	12
1.6.3 <i>Fase Ta₈W₉O₄₇</i>	13

2. EXPERIMENTAL

2.1 <i>Síntesis de las fases de partida</i>	16
2.1.1 <i>Fase Nb₂O₅</i>	16
2 <i>Fase Ta₂O₅</i>	16
.3 <i>Fase Ta₈W₉O₄₇</i>	16
2.2 <i>Caracterización de las fases de partida</i>	17
2.3 <i>Intercalación Electroquímica</i>	18
2.3.1 <i>Técnicas de Intercalación Electroquímica</i>	18
2.3.2 <i>Condiciones experimentales</i>	21
2.3.3 <i>Ensamble de la celda tipo Swagelok</i>	22
2.3.4 <i>Experimentos de rayos-X in situ</i>	24
2.4 <i>Intercalación Química</i>	27
2.5 <i>Análisis Cuantitativo</i>	27

3. RESULTADOS	
3.1 Caracterización de las fases de partida	30
3.2 Intercalación Electroquímica	37
3.2.1 Fase Nb₂O₅	
a) <i>Experimentos Galvanostáticos</i>	37
b) <i>Experimentos Potenciostáticos</i>	40
c) <i>Difracción de rayos-X in situ</i>	44
3.2.2 Fase Ta₂O₅	
a) <i>Experimentos Galvanostáticos</i>	47
b) <i>Espectroscopía Electroquímica por Pasos de Potencial</i>	48
3.2.3 Fase Ta₃W₉O₄₇	
a) <i>Experimentos Galvanostáticos</i>	49
b) <i>Experimentos Potenciostáticos</i>	52
c) <i>Difracción de rayos-X in situ</i>	53
3.3 Intercalación Química	56
4. CONCLUSIONES	58
5. REFERENCIAS	60

RESUMEN

El presente trabajo de investigación comprende el estudio de los procesos de inserción de Li en los óxidos Nb_2O_5 , Ta_2O_5 y $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$. Dicho estudio ha sido realizado a través de las técnicas electroquímicas denominadas como GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) y SPECS (Step Potential Electrochemical Spectroscopy).

La caracterización de los sistemas Li / M (M = Nb_2O_5 , Ta_2O_5 y $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$) involucró la determinación de regiones donde el sistema se comportó bien como solución sólida, bien como una región bifásica. Los cambios estructurales experimentados por los óxidos, durante el proceso de inserción de litio, fueron seguidos a través de la técnica de difracción de rayos-X in situ durante la descarga de una celda electroquímica. Asimismo, fue realizado un estudio termogravimétrico en los óxidos de partida (en particular para el caso del Nb_2O_5) y en los materiales insertados con el fin de determinar la estabilidad de éstos.

1. INTRODUCCION

1.1 BATERIAS RECARGABLES DE LITIO

El interés actual en el desarrollo de métodos más eficaces para la utilización de nuestras fuentes de energía ha acelerado el estudio de varios tipos nuevos de baterías secundarias (recargables) en los laboratorios de todo el mundo. Algunas de las aplicaciones que se vislumbran para estas baterías avanzadas son los vehículos de propulsión, almacenamiento de energía eléctrica de menor consumo, almacenamiento de energía fotovoltaica y la creación de sistemas de energía ininterrumpida para dispositivos electrónicos, entre otras. Prueba de la importancia y necesidad de encontrar sistemas alternos de suministro de energía a los ya existentes, es el uso cotidiano de dispositivos eléctricos a toda escala.

Existen actualmente numerosos sistemas capaces de almacenar energía química en energía eléctrica y por lo tanto en trabajo útil. Estos sistemas son denominados celdas electroquímicas, mientras que un conjunto de estas celdas es normalmente conocido como batería. Si el proceso que ocurre en estas celdas puede ser repetido sin que se produzca una degradación inmediata del sistema, el conjunto de celdas recibe el nombre de batería recargable o secundaria para distinguirla de las no recargables o primarias. Entre las primeras, las más conocidas son las llamadas de "ácido-plomo" y las de "níquel-cadmio (Ni-Cd)". Estos sistemas son, como puede suponerse al estar comercializados desde hace bastante tiempo, bien conocidos. A pesar del buen resultado que proporcionan, tanto fabricantes como usuarios demandan continuamente baterías que sean capaces de desarrollar más energía o potencia, pesen menos u ocupen menos volumen, proporcionen un voltaje más elevado, más baratas e incluso, dada la creciente preocupación por los problemas medioambientales, más seguras y con menos problemas para su reciclado. Téngase en cuenta que tanto plomo como cadmio son metales pesados y de muy alta toxicidad, y al igual que el níquel, bastante caros.

En este trabajo nos centraremos en un tipo especial de baterías, las de litio a temperatura ambiente. La motivación para usar litio, como ánodo en baterías, recae en el hecho de que éste es el metal mas electroactivo y ligero de la tabla periódica. Los sistemas con litio están considerados como los mas prometedores para el desarrollo de baterías recargables.

Los avances logrados durante la década pasada en la tecnología de las baterías de litio a temperatura ambiente son espectaculares considerando que a finales de los 70's, éstas eran una curiosidad. Ejemplos serían la comercialización de pilas AA con ánodos de litio^[1], la fabricación y prueba de baterías de litio a gran escala con capacidades de 2 a 100 A·h,^[2-7] el desarrollo y prueba de mercado de una batería de litio con ánodo de carbón litiado por Sony,^[8] y el desarrollo de electrolitos poliméricos con conductividades cercanas a la de los electrolitos líquidos.^[9-11] Una característica importante a destacar es que las baterías de litio tienen un ciclo de vida 3 a 4 veces mayor que el de las comunes de Ni/Cd.

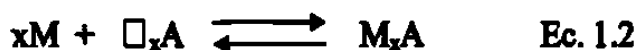
1.2 REACCIONES DE INSERCION

La construcción de baterías recargables de litio se basa en el almacenamiento en forma electroquímica de la variación de la energía libre de un tipo de reacción, que se denomina de inserción. Esta se trata de una reacción en estado sólido en la cual una especie, denominada huésped (M), reacciona, ocupando sitios vacantes (□) en la estructura de otra especie denominada anfitrión (A), conservando ésta ciertas características de su estructura original por lo que puede decirse que una reacción de inserción es un tipo de reacción topotáctica:



El primer requisito que debe cumplir una reacción de inserción que pretenda ser utilizada para la construcción de una batería recargable de litio, asumiendo que es reversible, es que transcurra a través de un proceso redox, por tanto, la especie anfitrión ha de poseer al menos un elemento susceptible de ser reducido y oxidado. Así, la mayoría de los candidatos para estas reacciones se encuentran entre los óxidos y calcogenuros de metales de transición.

Normalmente si los cambios estructurales producidos en la especie anfitrión no son muy drásticos, la reacción puede darse a bajas temperaturas y además de manera reversible. De hecho, los procesos reversibles son los únicos útiles para el desarrollo de baterías secundarias:



La especie huésped puede ser tanto iónica como molecular (ej. Li^+ , H_2O , ...) pudiendo encontrarse en disolución, mientras que la especie anfitrión es un sólido, por lo general cristalino, con una estructura "abierta", con sitios asequibles para el huésped, e interconectados entre sí para permitir su difusión.

1.3 CARACTERÍSTICAS DE CELDAS Y BATERIAS

Una *bateria* es un dispositivo que convierte la energía química, contenida en sus materiales activos, directamente en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción. Este tipo de reacción involucra la transferencia de electrones desde un material a otro, a través de un circuito externo.

Una celda electroquímica consiste en tres componentes principales, que son:

1. El *ánodo* que proporciona electrones al circuito externo y es donde ocurre la oxidación durante la reacción de inserción.
2. El *electrolito*, que provee el medio para el transporte de iones.

3. El *cátodo* que acepta electrones provenientes del circuito externo y es reducido durante la reacción de inserción.

Una celda electroquímica puede ser simbolizada como:



donde: A^- es el ánodo,
 El_i es el electrolito
y C^+ es el cátodo.

Las combinaciones más ventajosas a tomar en cuenta durante la elección del ánodo y cátodo serán aquellas que sean las más ligeras y den un voltaje de celda y capacidad altos. Sin embargo, tales combinaciones pueden no ser siempre prácticas debido a la reactividad con otros componentes de la celda, polarización, alto costo, etc

En la práctica, se busca que el ánodo A^- sea eficiente como agente reductor, que tenga buena conductividad, estabilidad, facilidad de fabricación y bajo costo. Se utilizan principalmente metales alcalinos como ánodos.

El electrolito, El_i , es un conductor iónico y un aislante eléctrico. La baja conductividad electrónica previene la autodescarga de la celda. También es un separador físico entre los electrodos.

El cátodo determina los factores de calidad de la batería. En éste ocurre el intercambio de electrones y, para que este proceso sea eficiente, es necesario asegurar un fácil acceso de los iones y una buena conductividad electrónica. Por lo tanto, los materiales que constituyan los cátodos tienen que ser tanto conductores iónicos como electrónicos. Los buenos conductores electrónicos son los metales y los semiconductores, generalmente los conductores iónicos tienen estructuras específicas o canales a través de los cuales pueden migrar con facilidad los iones.^[12]

Así, para una celda de litio, el electrodo negativo está constituido por litio metal, mientras que el positivo está formado por un material que es capaz de actuar como la especie anfitrión. Durante el funcionamiento de la batería deben distinguirse dos procesos: el de carga y el de descarga. Ver Fig. 1.1.

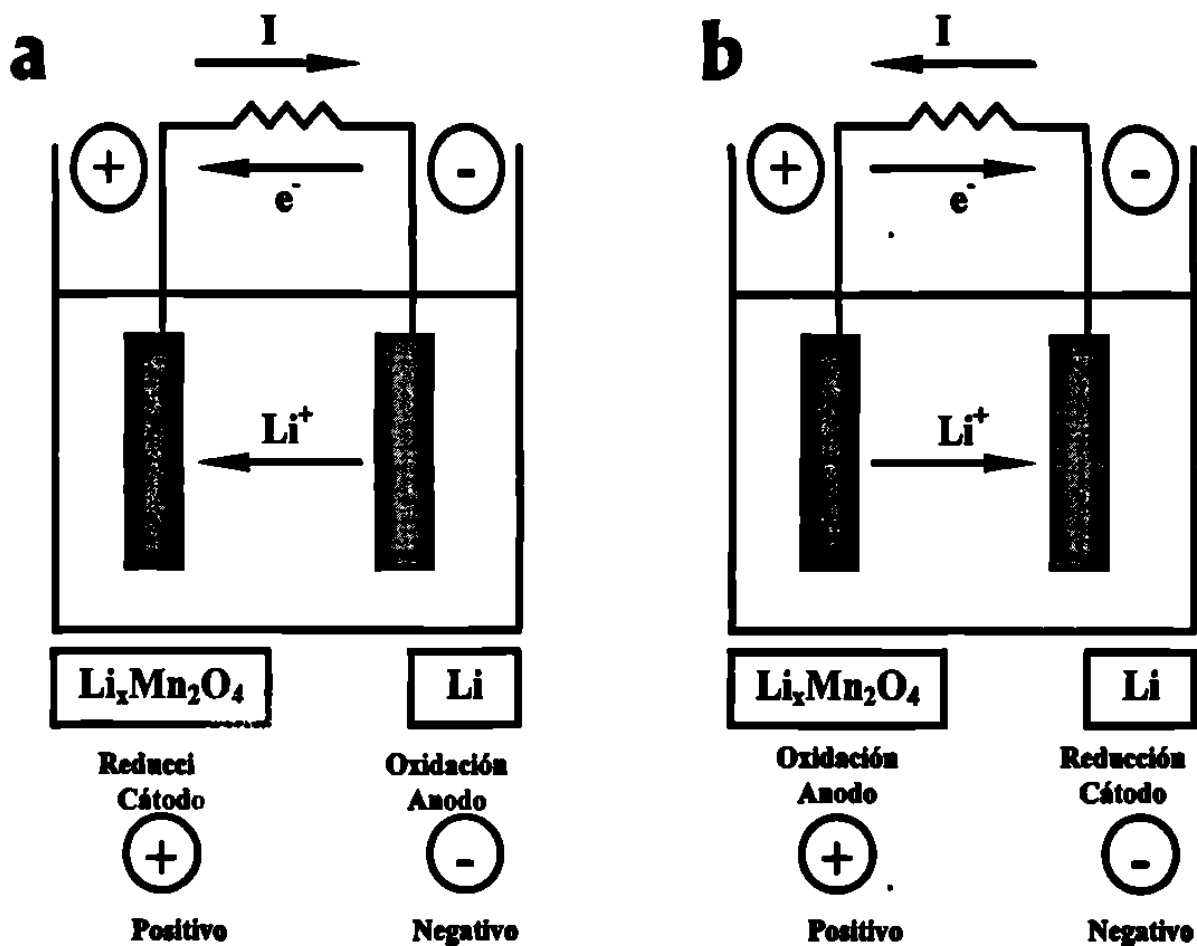


Fig. 1.1 Esquema de una batería de litio durante la etapa de (a) descarga y (b) carga.

Durante el proceso de descarga, en el electrodo negativo, se produce la oxidación del litio metal:



El electrón producido en esta semirreacción es conducido a través del circuito externo hacia el electrodo positivo. De igual forma el ion Li^+ migra a través del electrolito hacia el electrodo positivo donde se produce la reacción de reducción de la especie anfitrión así como el proceso de inserción de la especie huésped, Li^+ en este caso.



Después de dicha reacción el ion Li^+ suele conservar sus características iónicas por lo que puede decirse que la especie que es reducida, por el aporte de electrones que llega del electrodo negativo a través del circuito externo, es la especie anfitrión A. La reacción global pues, que se produce durante el proceso de descarga, puede ser escrita como una reacción de litio metal con la especie anfitrión:



dado el alto poder reductor del litio metal, esta reacción suele ser espontánea por lo que el flujo de el es generado representa una energía aprovechable.

En el proceso de carga debemos aportar energía para invertir el sentido de la reacción y volver a un estado que nos permita descargar la batería de nuevo. Durante el proceso de carga se produce en el electrodo positivo la oxidación de la especie anfitrión (reacción de desintercalación), mientras que en el negativo se produce una deposición de litio metal. El proceso global durante la etapa de descarga se representa por la reacción:



1.4 MATERIALES DE INSERCIÓN

Los materiales anfitrión pueden clasificarse por la geometría que presentan sus estructuras, ver Fig. 1.2. La configuración más simple consiste de cadenas débilmente unidas (Fig. 1.2a), donde el huésped se puede mover en todas las direcciones entre las cadenas. Este es un anfitrión unidimensional con una red tridimensional de sitios para el huésped. Los compuestos NbSe_3 , MoS_3 , TiS_3 , $(\text{CH})_x$ son ejemplos de estructuras unidimensionales.

Los materiales de inserción más ampliamente investigados son los compuestos bidimensionales. En ellos, el anfitrión puede estar fuertemente unido en todas las direcciones dando lugar a túneles unidimensionales (Fig. 1.2b). Por otro lado, cuando el enrejado cristalino del anfitrión está formado por capas de átomos, existen espaciados entre capas donde pueden ser acomodadas las especies huésped (Fig. 1.2c). Ejemplos de tales materiales son MX , MX_2 , M_2X_3 con $\text{M} = \text{In, Ga o V, Ti, Mo, Hf...}$ y $\text{X} = \text{S, Se}$ y también MPX_3 con $\text{M} = \text{Fe, Ni, Co}$ y $\text{X} = \text{S, Se, Te}$. Finalmente, un anfitrión tridimensional puede contener una red tridimensional de sitios (Fig. 1.2d). Ejemplos de estos compuestos son MnO_2 , WO_3 , V_2O_5 , V_6O_{13} , MoO_2 , Mo_6S_8 .

Hay muchos ejemplos de materiales anfitrión, incluyendo grafito^[13-15] (el cual ha sido estudiado muy extensamente), dicalcogenuros y óxidos de metales de transición^[16] algunos silicatos y cloruros metálicos^[16], algunas arcillas^[18-20], y algunos polímeros y geles^[21]. La inserción modifica las propiedades del anfitrión, produciendo materiales que pueden ser más conductores, más anisotrópicos, magnéticos o capaces de almacenar concentraciones mayores de hidrógeno, por dar algunos ejemplos.

Desde el punto de vista de las aplicaciones, los materiales a utilizarse como cátodos en celdas secundarias de litio, deben poseer varias propiedades deseables de tal manera que proporcionen una alta energía específica de la celda, buena capacidad de recarga electroquímica, buena conductividad electrónica y una alta difusividad de litio.

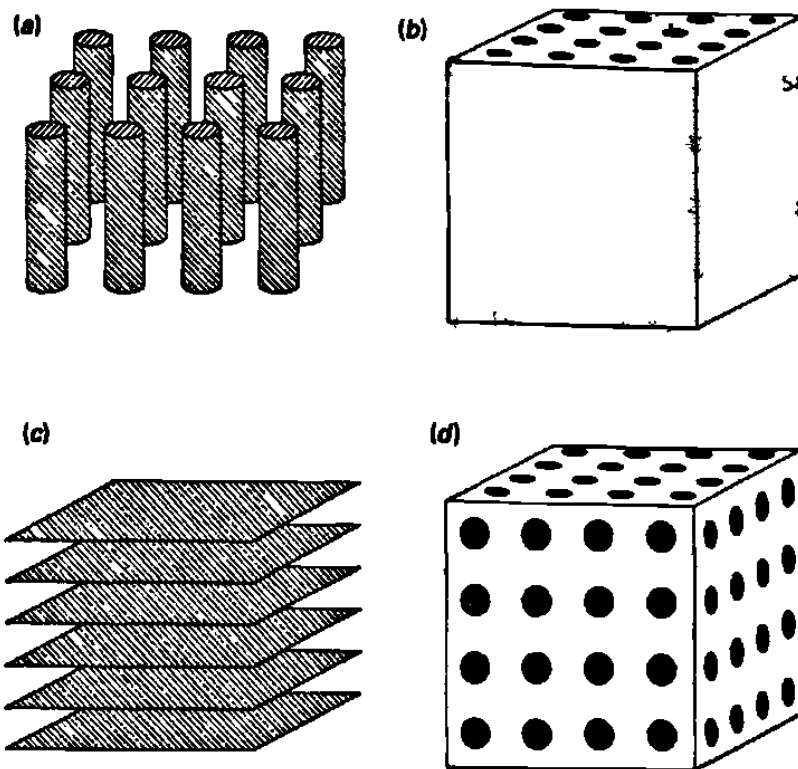


Fig. 1.2 Clasificación de compuestos de intercalación: (a) anfitrión de cadenas débilmente unidas; (b) anfitrión tridimensional con red de sitios unidimensionales; (c) anfitrión en capas (anfitrión bidimensional y red de sitios bidimensional); (d) anfitrión tridimensional con red de sitios tridimensional.

1.5 ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA INTERCALACION

La química y la física de los compuestos de intercalación ha sido extensamente estudiada desde mediados de los 70's.^[22-25] Estos compuestos han sido clasificados como no-estequiométricos, pseudobifásicos o bifásicos, dependiendo de la presencia o ausencia de composiciones límite asociadas con modificaciones de propiedades estructurales o electrónicas debidas a interacciones anfitrión-huésped.^[26] El potencial del electrodo es la cantidad termodinámica de relevancia, y la naturaleza del sistema está reflejada por la variación del potencial como una función de la composición. En un dominio de solución sólida (una fase) se observa una variación continua del potencial con la composición, mientras que en dominios bifásicos o pseudobifásicos se observan regiones de potencial constante.

La determinación de la relación voltaje-composición de un compuesto de intercalación es de interés para establecer su diagrama de fases. Esto se puede lograr preparando muestras con composiciones diferentes y midiendo su potencial de circuito abierto (OCV, por sus siglas en inglés) contra un electrodo de referencia en una celda electroquímica. Las muestras pueden prepararse química o electroquímicamente por valoración coulombimétrica. La carga-descarga de una celda electroquímica puede efectuarse a corriente o a potencial controlado. Estos dos métodos son referidos usualmente como Valoración Galvanostática Intermitente, GITT^[27-28] (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) y Valoración Potenciostática Intermitente, PITT^[29] (Potentiostatic Intermittent Titration Technique), respectivamente.

1.6 CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LAS FASES DE PARTIDA

Se han seleccionado estas fases para realizar el presente estudio de inserción, dadas las características que presentan sus estructuras y que se han mencionado con anterioridad :

- Presentan estructuras abiertas con túneles interconectados donde es posible alojar iones que, a su vez, pueden difundir a través de ellos.
- Poseen al menos un elemento con estado de oxidación alto, lo que hace posible amplio margen de reducción de la fase, mediante la inserción de Li^+ .

1.6.1 FASE Nb_2O_5

Se han utilizado muchas letras romanas y griegas para distinguir a los numerosos polimorfos del Nb_2O_5 .^[30] Se han dado los parámetros de celda y la simetría de 8 fases de Nb_2O_5 para las cuales se ha hecho la determinación de la estructura, a partir de datos de rayos-X de monocristal.^[31]

Se ha concluido que la forma monoclinica de alta temperatura ($h\text{-Nb}_2\text{O}_5$) es la única forma estable a presión atmosférica.^[32] Su estructura ha sido descrita por Gatehouse y Wadsley,^[33] quienes reportan la fase como monoclinica, con grupo espacial P2, con 14 unidades fórmula en la celda unidad y $a = 21.16 \text{ \AA}$, $b = 3.822 \text{ \AA}$, $c = 19.35 \text{ \AA}$, $\beta = 119^\circ 50'$. La Fig. 1.3 muestra un modelo idealizado de la estructura del $h\text{-Nb}_2\text{O}_5$, proyectada en el plano ac a lo largo del eje corto b ^[34] y su representación simple. Cada cuadrado representa un octaedro de una estructura simple de ReO_3 . Dos tipos de bloques, mostrados como cuadrados oscuros y claros, están centrados sobre los dos niveles perpendiculares al eje b y están separados por 1.9 \AA . En un nivel, los bloques tienen dimensiones de 3×5 y están unidos por la compartición octaédrica de lados, para formar filas separadas y escalonadas. En el otro nivel, los bloques son de 3×4 y están separados por átomos de Nb en sitios tetraédricos. Los bloques de 3×4 y 3×5 están unidos compartiendo sus lados comunes, lo cual da origen a la formación de planos de cizalladura cristalográfica (CS, crystallographic shear). La celda unidad está delineada en los modelos. Esta forma de Nb_2O_5 es el miembro $n = 9$ de una serie de estructuras homólogas $\text{Nb}_{3n+1}\text{O}_{8n-2}$.

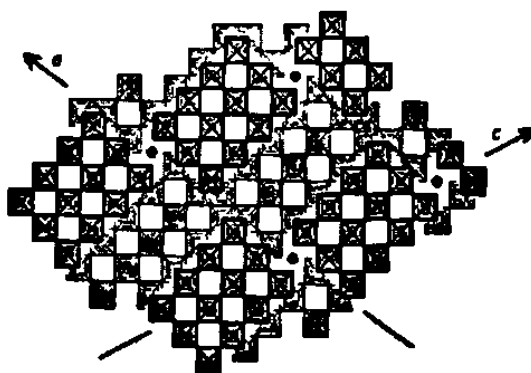


Fig. 1.3 Estructura idealizada del $h\text{-Nb}_2\text{O}_5$ mostrando bloques de octaedros de 3×5 (claros) y de 3×4 (oscuros). Los puntos negros representan átomos de niobio en posiciones tetraédricas y esbozan la celda unidad en proyección.

1.6.2 FASE Ta_2O_5

Existen al menos dos polimorfos estructuralmente distintos del Ta_2O_5 , con una transición de fase reversible a $1360^\circ C$. Se ha mostrado que la forma de alta temperatura sufre pequeños cambios de simetría cuando se somete a tratamiento térmico.^[35-36] La estructura ideal para $l-Ta_2O_5$ puede generarse a partir de 8 pentágonos compartiendo aristas unidos regularmente.^[37] El grupo plano de la proyección (001) de esta estructura ideal es pgm y la celda unidad ideal contiene 22 átomos metálicos y 58 átomos de oxígeno.

La estructura real difiere de la ideal por la forma en que ciertas bipirámides pentagonales acomodan las distorsiones. Este proceso puede involucrar una reducción en el número de coordinación de algunos átomos metálicos. La celda unidad real de $l-Ta_2O_5$ contiene 22 átomos metálicos y 55 átomos de oxígeno, por lo tanto tres átomos metálicos por celda unidad reducen el número de coordinación desde 7 (en el caso ideal) a 6 (en el caso real). Debido a que existen dos unidades asimétricas en la celda unidad completa, existen cuatro sitios disponibles por celda para planos de distorsión. Por lo tanto, los tres planos de distorsión están estadísticamente distribuidos sobre estos cuatro sitios. La celda unidad del $l-Ta_2O_5$ es entonces una celda unidad promedio, en la cual los planos de distorsión son d_1 , d_2 y d_3 . El plano restante d_4 sería utilizado en celdas unidad adyacentes. Ver Figura 1.4.

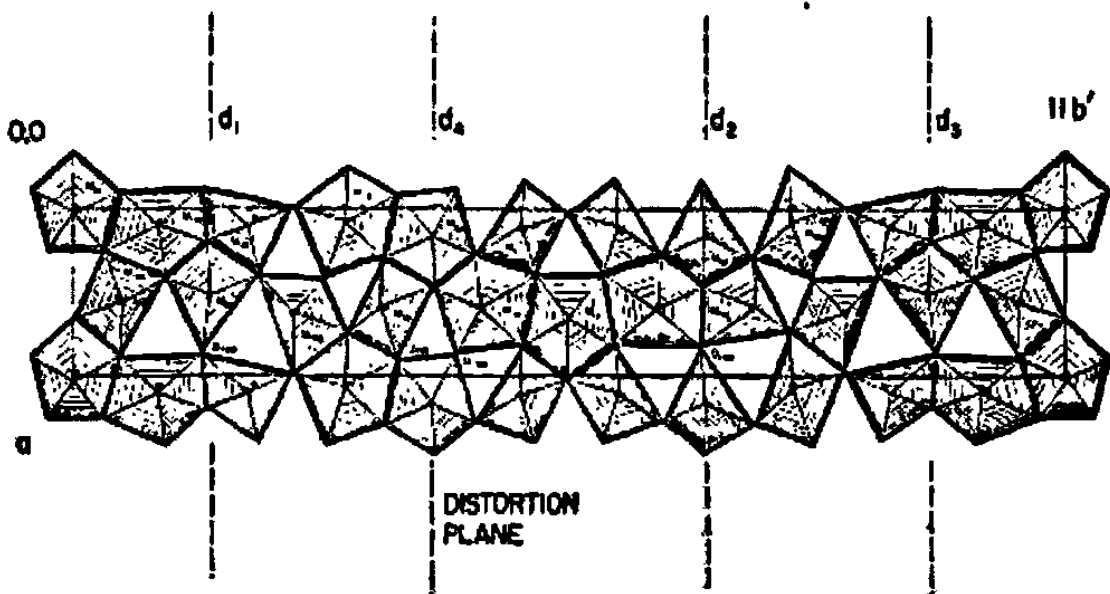


Fig. 1.4 Estructura del $l-Ta_2O_5$. Las áreas sombreadas son los poliedros de coordinación del oxígeno.

1.6.3 FASE $Ta_8W_9O_{47}$

Existen dos polimorfos para esta fase los cuales se obtienen a 1200 y a 1400°C respectivamente. El polimorfo de baja temperatura exhibe una simetría tetragonal y el de alta temperatura ortorrómbica.

En el sistema pseudo-binario $Ta_2O_5-WO_3$, se conocen varios tipos de estructuras. En la región rica en tungsteno con relaciones oxígeno:metal $O/\Sigma M > 2.9$ ($M = Ta, W$), se presentan fases de Magnéli (estructuras CS).^[38-41] Se derivan del tipo ReO_3 que consiste de octaedros de ReO_6 que comparten esquinas conformando una red cúbica primitiva. Comenzando con WO_3 ($O/\Sigma M = 3$), la reacción con Ta_2O_5 conduce a relaciones $O/\Sigma M$ menores, estructuralmente adaptadas por compartición de lados entre octaedros (cizalladura cristalográfica, CS). En la parte rica en tántalo del sistema ($O/\Sigma M < 2.67$), se han observado las llamadas estructuras infinitamente adaptables^[42-46] las cuales son, al igual que las del $l-Ta_2O_5$ relacionado,^[47] superestructuras del tipo básico U_3O_8 . En la región media, el Ta_2WO_8 ^[48] cristaliza en la estructura tipo F- $LiNb_6O_{15}$.^[49] Las estructuras de óxidos de tántalo-tungsteno, con composiciones entre Ta_2WO_8 y las fases de Magnéli, son del tipo bronce de tungsteno tetragonal (TTB por sus siglas en inglés). La fase $Ta_4W_7O_{31}$ exhibe una estructura de intercrecimiento entre el TTB y el tipo ReO_3 .^[41]

Dependiendo de la composición y de las condiciones de preparación, las fases tipo TTB son tetragonales o tienen una superestructura formada a partir de 3 celdas, que conduce a una celda unidad ortorrómbica. En la estructura TTB, los octaedros están arreglados compartiendo esquinas para formar anillos de 5 miembros. En la dirección del eje cristalográfico corto los octaedros comparten sus esquinas, lo cual da origen a túneles pentagonales. Cuatro de estos túneles están presentes en la celda unidad de la estructura TTB arreglada alrededor de un cuadrado central de octaedros.

En la Fig. 1.5 se muestra la estructura de la fase $Ta_8W_9O_{47}$, la cual es del tipo TTB. Esta estructura presenta dos tipos de poliedros de coordinación: octaedros MO_6 y

bipirámides MO_7 . Los octaedros se unen por compartición de vértices de tal manera que se forma un número infinito de túneles de 3, 4 y 5 lados, originando huecos que hacen susceptible a esta fase a ser intercalada. Un tercio de los túneles pentagonales están ocupados por cadenas metal-oxígeno, formando en consecuencia bipirámides pentagonales. Esta fase es de naturaleza no-estequiométrica (es decir, la composición puede variar ligeramente) debido a desorden en los túneles.

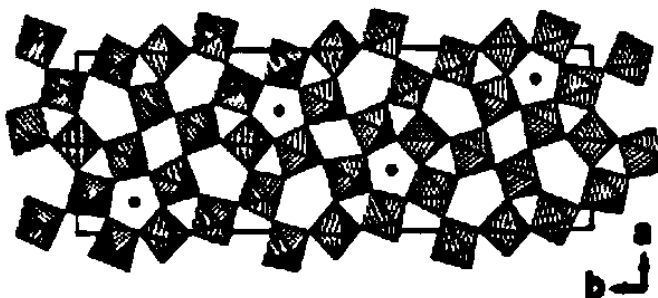


Fig. 1.5 Estructura de la fase $Ta_8W_9O_{47}$, mostrando octaedros unidos por compartición de vértices, que forman un número infinito de túneles de 3, 4 y 5 lados.

2. EXPERIMENTAL

2.1 SINTESIS DE LAS FASES DE PARTIDA

2.1.1 Fase Nb₂O₅

El material de partida fue Nb₂O₅, 99.9% Aldrich. Puesto que el producto comercializado resultó ser una mezcla de polimorfos, fue necesario darle un tratamiento térmico para aislar uno de ellos. Dicho tratamiento consistió en calentar el óxido a 1,300°C por 3 h, para posteriormente enfriarlo hasta 950°C, temperatura a la que permaneció por 14 h. Con este tratamiento se obtiene un solo polimorfo, el cual correspondió con el descrito en la bibliografía y que es comúnmente conocido como *h*-Nb₂O₅.^[50]

2.1.2 Fase Ta₂O₅

Este óxido (99.99%, Aldrich) no fue sometido a ningún tratamiento térmico. Por difracción de rayos-X en polvo se detectó la presencia del polimorfo reportado como *l*-Ta₂O₅.^[51]

2.1.3 Fase Ta₃W₅O₄₇

Los reactivos de partida fueron *l*-Ta₂O₅ y WO₃, 99+% Aldrich. La fase se obtiene mezclando los reactivos de partida en las cantidades estequiométricas adecuadas, homogeneizándose la mezcla por molienda en mortero de ágata. Se llevó a cabo un control termogravimétrico, calentando gradualmente la mezcla hasta 1000 °C, temperatura a la que permaneció durante 1 h, y posteriormente a 1100 °C por 14 h. Debido a la volatilidad de WO₃ a altas temperaturas, se elaboraron pastillas a una presión de 1.5 ton para minimizar la pérdida de éste. Mediante el prensado también se aumenta el contacto entre las partículas, y por lo tanto se favorece la reacción en estado sólido. Las pastillas se secaron por 1 h en estufa a 120°C, para evaporar restos de acetona utilizada en la molienda. Posteriormente se cubrieron con polvo de la misma composición, envolviéndose en un sobre de platino, el cual se colocó dentro de un crisol de platino con tapa. Dicha reacción fue controlada termogravimétricamente. El tratamiento térmico aplicado consistió en un calentamiento gradual desde temperatura

ambiente hasta 1000°C, temperatura a la que permaneció la mezcla 1 h. Después se elevó la temperatura hasta 1100°C con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, manteniendo esta temperatura por 14 h. Transcurrido este tiempo, el crisol se extrajo del horno eléctrico y se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente en un desecador.

2.2 CARACTERIZACION DE LAS FASES DE PARTIDA

La caracterización de los distintos óxidos utilizados en esta memoria (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 y $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$) fue realizada por difracción de rayos-X en polvo, utilizando para este propósito un difractómetro Siemens, modelo D-5000 con radiación CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Todos los diagramas de difracción fueron tomados utilizando KCl como estándar interno. Asimismo, se calcularon los parámetros de celda usando un programa convencional de refinamiento de celdas por mínimos cuadrados denominado AFFMA.^[52]

Igualmente se utilizó la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y la difracción de electrones como técnicas adicionales de caracterización de la fase $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$. Para realizar lo anterior se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 4000EX, instalado en el Instituto de Física de la UNAM.

Asimismo se realizaron pruebas en un analizador térmico diferencial/termogravimétrico simultáneo TA Instruments SDT 2960, para determinar la estabilidad térmica tanto de las fases de partida como la de los productos obtenidos en la inserción química. Se efectuaron las mediciones en atmósfera inerte de argón o nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Posteriormente, y en base a los resultados obtenidos en las pruebas de análisis térmico, se efectuaron pruebas de termodifracción en una cámara de alta temperatura Edmund Bühler HDK S1, adaptada al difractómetro, con el propósito de determinar los posibles cambios estructurales

asociados con la temperatura. Se realizó la toma de datos de difracción de rayos-X para cada una de las temperaturas en las que aparecieron máximos o mínimos en los gráficos de DTA, utilizando la misma velocidad de calentamiento y bajo vacío.

2.3 INTERCALACION ELECTROQUIMICA

2.3.1 TECNICAS DE INTERCALACION ELECTROQUIMICA

VALORACION GALVANOSTATICA INTERMITENTE (GITT).

Esta técnica, desarrollada por Weppner y Huggins,^[27-28] es especialmente útil en la determinación de los diagramas de fases y del coeficiente de difusión de los compuestos de intercalación. Consiste en la imposición de una corriente constante I a través de la celda, por un intervalo de tiempo τ . El voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, E , es medido en función del tiempo durante el pulso de corriente, el cual ocasiona el paso de un flujo constante de las especies móviles a través de la interfase electrodo-electrolito. Ver Fig. 2.1

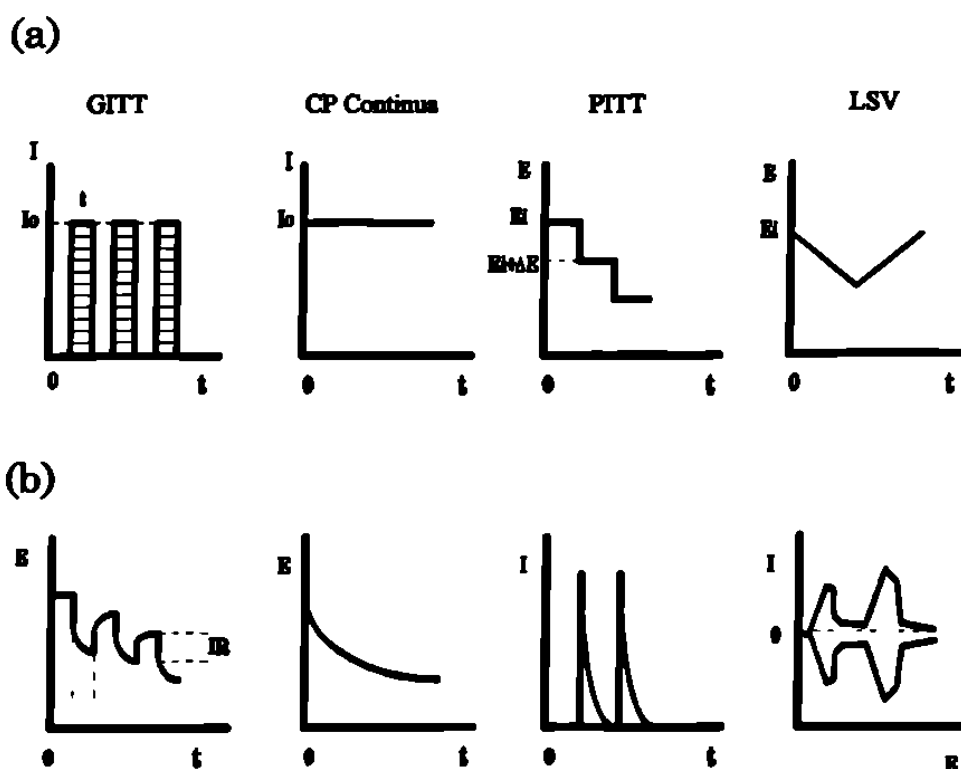


Figura 2.1. Respuesta del sistema (b) a la aplicación de una variable controlada (a) en las distintas técnicas electroquímicas.

VALORACION POTENCIOSTATICA INTERMITENTE (PITT)

Se ha denominado también como *Espetroscopía Electroquímica por Pasos de Potencial* (SPECS por sus siglas en inglés). Consiste en la aplicación de una serie de pasos de potencial pequeños y constantes, ΔV , a una celda que está inicialmente en equilibrio. En cada etapa, el decaimiento de la corriente de salida se registra y se integra con el tiempo para dar el correspondiente cambio en estequiometría, Δx , hasta un valor pequeño de corriente, I_{\min} , predefinido. Al final de cada paso de voltaje, la corriente I_{\min} es típicamente 1/100 del valor inicial. Ver Fig. 2.1.

Entre las ventajas de esta técnica podemos mencionar su habilidad de proveer información de la cinética del proceso redox en cada nivel de potencial, característica que no se obtiene en los experimentos de voltametría de barrido continuo simple. Aún más, se evita la posible sobre-reducción del material, una posibilidad siempre presente durante un experimento galvanostático, en los cuales puede ocurrir una gran distribución de densidad de corriente debido a dispersión del tamaño de grano, geometría de la celda, etc. Una ventaja adicional es que se pueden evitar reacciones no deseadas, tales como la nucleación de nuevas fases, si se controlan los voltajes dentro del intervalo de estabilidad de la región de solución sólida.

Como desventajas que presenta la valoración potencioestática podemos mencionar que la caída óhmica de voltaje en el electrolito, la cual varía con el tiempo, no puede eliminarse fácilmente de la diferencia de voltaje impuesta. Además, existe típicamente una pequeña corriente inicial transiente, relacionada con la acumulación de carga en la interfase electrolito-electrodo.

Sin embargo, se ha sugerido la consideración de las curvas de *capacidad diferencial o incremental* ($-\partial x/\partial E$), las cuales son una gráfica de la derivada de la composición respecto al voltaje vs. x o E , como más adecuadas que las curvas $E-x$ en la caracterización de materiales para electrodos.^[53] La observación simultánea de la

capacidad incremental (la cual puede verse como una densidad de los estados redox) y de la cinética del proceso redox, permite la rápida determinación del diagrama de fases de un sistema, por la identificación de los dominios de una fase, equilibrio de dos fases, transformaciones. Asimismo, permite apreciar estados metaestables.

Es precisamente en la construcción de los diagramas $-\partial x/\partial E$ vs. x o E donde la técnica PITT tiene una considerable aceptación debido a la alta resolución de los datos obtenidos. Para una intercalación homogénea, en sistemas de una fase no estequiométrica (en la cual se asume que no hay interacción ion-ion), se puede definir un verdadero coeficiente de difusión, de acuerdo a la ley de Fick, y calcular la dependencia del tiempo de la corriente redox a partir del paso de potencial. Esta dependencia corresponde a la cinética de la intercalación/desintercalación del ion. [29]

La intercalación/desintercalación en sistemas de dos fases está caracterizada por un potencial de equilibrio constante en el dominio de coexistencia de ambas fases. La respuesta a un paso de potencial que cruza la meseta de dos fases puede calcularse analíticamente para una muestra infinita, pero no para una finita. [54] Dicha respuesta depende de la movilidad de la interfase entre las dos fases, de la difusividad del ión en ambas fases, y de la cinética de la transferencia del ión en la interfase con el electrolito, considerando que no hay limitación de conductividad electrónica.

Si la cinética de la transformación de fase es el proceso limitante, el sistema es visto casi como una impedancia constante durante las transformaciones de fase inducidas por la intercalación/desintercalación; y la corriente, inicialmente no-faradaica en el paso de potencial debido a capacitancias interfaciales, disminuye rápidamente y luego permanece constante durante la transformación de fase. Su valor depende linealmente de la polarización, es decir, la diferencia de voltaje entre el potencial aplicado y aquél del equilibrio entre las dos fases en la interfase. Cuando se completa la transformación de fase en el material entero, la corriente decae abruptamente. La forma del voltamograma

$I(V)$ es asimétrica con una pendiente inicial lineal cuyo intercepto con la corriente cero corresponde con el circuito abierto del equilibrio de dos fases.

La voltametría de barrido muy lento es para el proceso de intercalación, lo que la calorimetría de barrido es para las propiedades térmicas de sólidos, con las correspondencias potencial-temperatura y coulombs-calorías. Esto es válido para procesos homogéneos (capacidad de carga/capacidad calorífica) así como para los procesos que involucran transiciones de fase a nivel de energía constante (cambios de carga/calor latente). Ambas deben ser vistas como espectroscopías, las cuales dan, en una escala absoluta de energía, conjuntos de líneas que caracterizan los comportamientos cinético y termodinámico de una muestra en un intervalo de energía dado.

2.3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Los experimentos que se efectuaron por vía electroquímica fueron de 3 diferentes tipos: De manera galvanostática se descargaron celdas en forma intermitente (GITT, Galvanostatic Intermittent Titration Technique), y en forma continua. Por otro lado, en condiciones potencioestáticas, las celdas siempre fueron cicladas de manera intermitente (PITT, Potentiostatic Intermittent Titration Technique). La Tabla II.1 resume las condiciones en que se realizaron los experimentos electroquímicos.

Cabe hacer notar que también se realizaron pruebas de inserción electroquímica de sodio en las fases Nb_2O_5 y $Ta_8W_9O_{47}$, pero éstas no fueron satisfactorias. La metodología que se sigue es exactamente igual a la descrita para la inserción de litio, sólo que, naturalmente, el ánodo utilizado fue sodio metálico.

De acuerdo a la naturaleza de los experimentos, el ciclado de las celdas fue realizado en una celda tipo Swagelok ^[55] o bien en una adaptada especialmente para la toma de rayos-X *in situ*. El ensamblaje de cada una es descrito a continuación.

TABLA II.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA EXPERIMENTOS EN CELDAS SWAGELOK

EXPERIMENTO FASE DE PARTIDA	CRONOPOTENCIOMETRIA INTERMITENTE (GITT)	CRONOPOTENCIOMETRIA CONTINUA	SPECS
Nb₂O₅	Dens. de corriente: 0.06 mA · cm ⁻² Pulsos: 0.5 h Relajación: 0.5 h Intervalo: 3.2-1.2 V	Dens. de corriente: 0.06 mA · cm ⁻² Intervalo: 3.2-1.1 V	Barrido: 10 mV/h Intervalo: 3.2-1.2 V
Ta₂O₅	Dens. de corriente: 0.06 mA · cm ⁻² Pulsos: 0.5 h Relajación: 0.5 h Intervalo: 3.2-1.1 V	—	Barrido: 10 mV/h Intervalo: 3.2-0.9 V
Ta₈W₉O₄₇	Dens. de corriente: 0.06 mA · cm ⁻² Pulsos: 0.5 h Relajación: 1 h Intervalo: 3.1-1.1 V	Dens. de corriente: 0.06 mA · cm ⁻² Intervalo: 3.1-1.0 V	Barrido: 10 mV/h Intervalo: 3.2-1.0 V

2.3.3 ENSAMBLE DE LA CELDA TIPO SWAGELOK

Un diagrama esquemático de la celda Swagelok se ilustra en la Fig. 2.2

El material de que está construida es acero inoxidable y esta celda es ensamblada de acuerdo a los siguientes pasos:

1. Se coloca directamente sobre el pistón inferior la fase en estudio en forma de pastilla de 8 mm de diámetro, la cual actúa como cátodo durante la descarga de la celda. Su composición es 57% del material activo, 40% de carbón amorfo conductor y 3% de aglomerante. En ella, la fase es la especie electroactiva. El carbón amorfo utilizado, de la compañía MMM, tiene como función aumentar la conductividad electrónica a lo

largo del electrodo y el aglomerante es etilén propilén dién terpolímero (EPDT) en ciclohexano, al 0.5% P/V.

2. Se colocan dos discos de papel filtro de fibra de vidrio, los cuales funcionan como separadores físicos entre el ánodo y el cátodo, lo cual evita el corto circuito de la celda.
3. Se coloca el litio, el cual funciona como el ánodo durante la descarga de la celda.
4. Por encima del litio se coloca un disco de níquel, que actúa como colector de corriente.
5. Se añade el electrolito, el cual es LiClO_4 1M disuelto en una mezcla 50% de dietoxietano (DEE) y 50% de carbonato de etileno (EC).
6. Posteriormente se coloca un resorte para presionar internamente a todos los componentes, y lograr asimismo un buen contacto eléctrico. Finalmente la celda es cerrada con el pistón superior.

El ensamble debe realizarse bajo atmósfera inerte, ya que el litio reacciona con el nitrógeno y la humedad del aire. Para lograr ésto, se utiliza una caja seca automática MBraun modelo Labmaster 130. Posteriormente la celda se conecta al sistema multicanal MacPile, modelo II, el cual es un galvanostato-potenciostato que consiste de 16 canales programables independientemente, 8 de los cuales son galvanostáticos y 8 son potenciostáticos. Este equipo fue específicamente diseñado para efectuar estudios electroquímicos de procesos redox a velocidad lenta, en materiales sólidos.

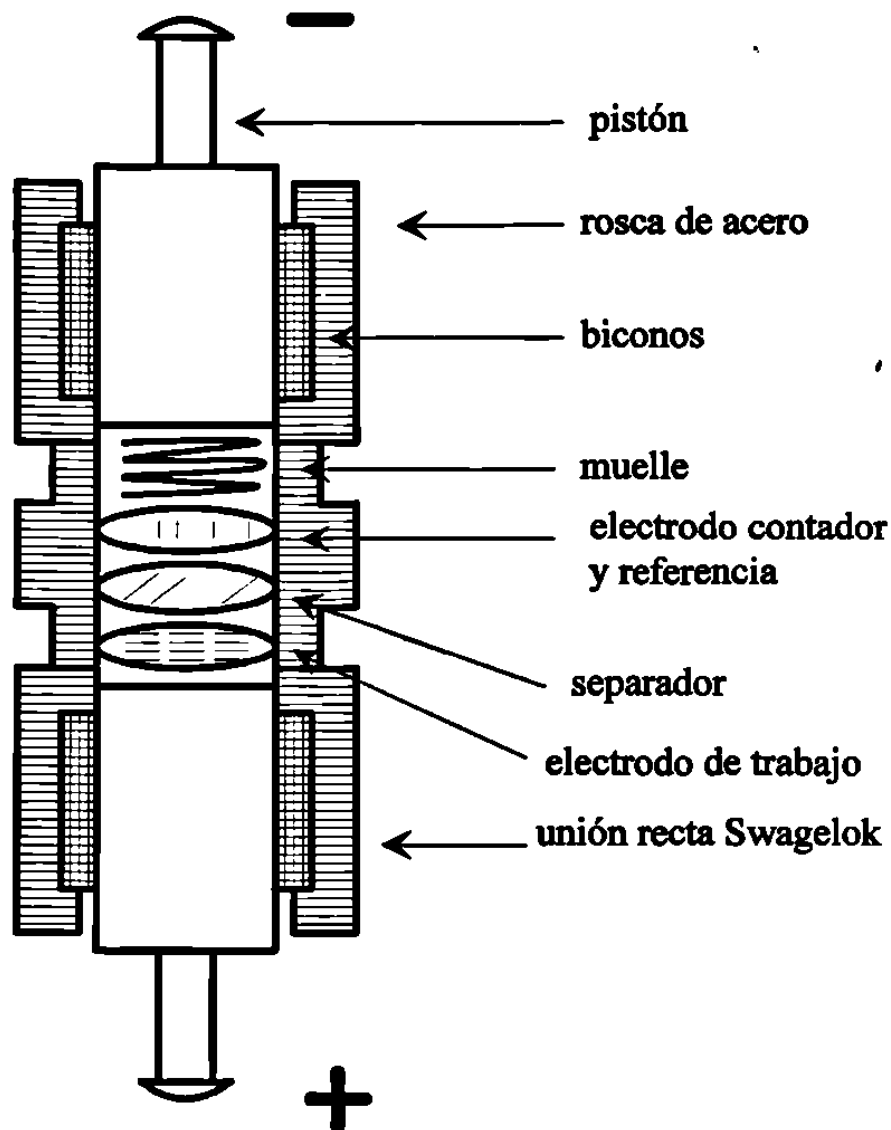


Figura 2.2. Esquema de una célula Swagelok utilizada para la intercalación electroquímica.

2.3.4 EXPERIMENTOS DE RAYOS-X *IN SITU*

La toma de datos de difracción se realizaron utilizando una celda de aluminio, especialmente construida para este propósito.^[56] Un diagrama esquemático de la celda es mostrado en la Fig. 2.3.

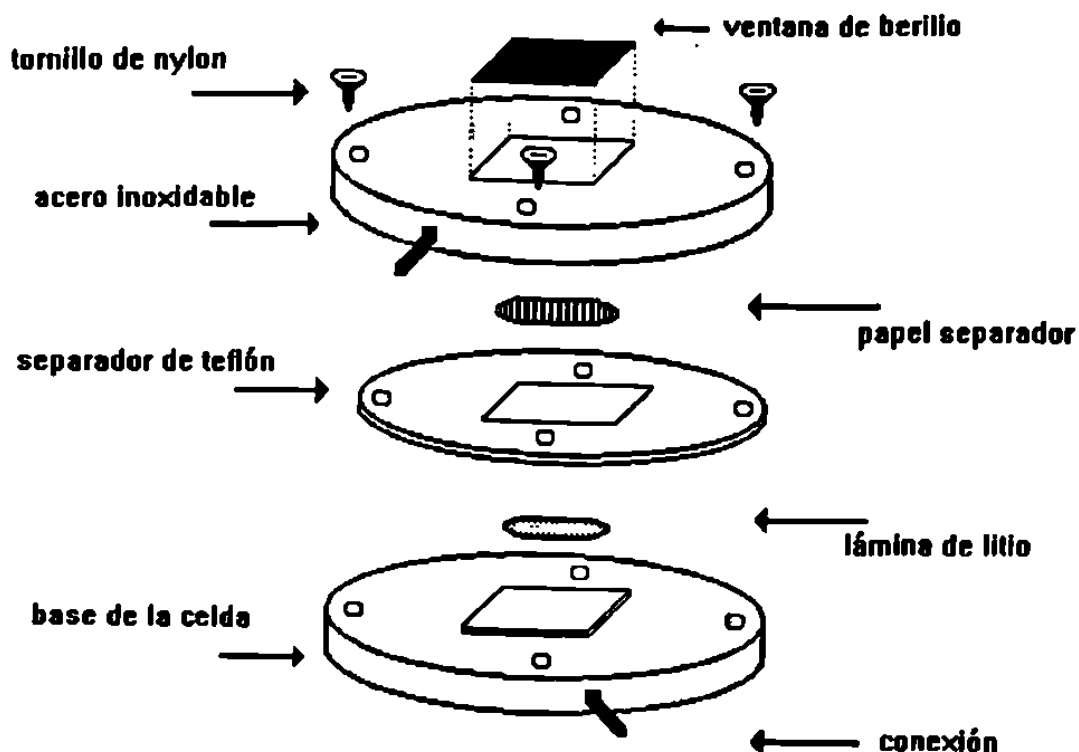


Figura 2.3. Esquema de la celda utilizada para la toma de datos de difracción de rayos-X durante la descarga de la misma.

Su conformación es similar a la tipo Swagelok usada en los experimentos PITT y GITT, con algunas ligeras variantes. La tapa inferior de la celda tiene un orificio cuadrangular donde es adherida con silicón una lámina de berilio (casi transparente a la radiación), sobre la cual se deposita la muestra problema. La muestra, es el cátodo de la celda. Esta se formula con 89% de la fase en cuestión, 10% de carbón amorfo conductor y 1% del aglomerante etilén propilén dién terpolímero (EPDT).

Estos componentes son molidos intensivamente en un mortero de ágata usando ciclohexano para homogeneizar la mezcla. La manera en que se coloca sobre la lámina de berilio es formando una dispersión con ciclohexano lo suficientemente fluida para ser manejada con un gotero. Una o varias gotas son vertidas sobre el centro de la lámina de berilio, y se deja evaporar al ciclohexano hasta dejar una masa final de 6-8 mg de material activo de la muestra.

Luego se colocan sobre la muestra varias capas de papel filtro de fibra de vidrio, cuya función es separar los electrodos. En seguida se coloca el litio, el cual es el ánodo de la celda. A continuación, un disco de níquel que actúa nuevamente como colector de corriente.

Después se agrega el electrolito, el cual es el mismo utilizado en las celdas Swagelok. Finalmente se cierra la celda con la tapa superior y se asegura con tornillos de nilón. Los tornillos le proporcionan la presión que se requiere para lograr el buen contacto entre los electrodos y deben ser de este material o de algún otro aislante eléctrico, para evitar nuevamente el contacto eléctrico entre ambos electrodos.

El montaje de la celda debe hacerse en la caja seca para evitar el deterioro del litio con el aire. Otra de las ventajas de estos experimentos se hace evidente en esta parte, cuando el producto intercalado se descompone con la humedad o el aire. Al ensamblarse la celda bajo atmósfera inerte y permanecer cerrado el portamuestras en todo momento, se evita el contacto de los productos con el medio ambiente. La celda es colocada en el difractómetro, donde se conecta a las terminales adaptadas expresamente para estas mediciones. Desde el potencióstato se controlan las condiciones de la intercalación electroquímica. El cálculo del tiempo consumido por átomo de litio en el experimento se hace a través del siguiente arreglo de la ecuación de Faraday:

$$\frac{\text{No. de horas}}{\text{Atomo de litio}} = \frac{\# \text{ meq} \times 26,806}{I (\mu\text{A})} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

$$\# \text{ meq} = \frac{\text{mg}}{\text{PF}} = \text{No. de miliequivalentes de material activo de la fase.}$$

$$26,806 = \text{Derivada de la constante de Faraday, } \frac{\mu\text{A} \cdot \text{h}}{\# \text{ meq}}$$

$$I = \text{Corriente, } \mu\text{A}$$

2.4 INTERCALACION QUIMICA

La inserción química de litio fue realizada con el fin de obtener cantidades suficientes de producto para su posterior caracterización. Esta reacción pueden ser ejemplificada a partir de la siguiente ecuación química:



el reactivo organometálico utilizado es *n*-butil litio 1.6M en hexano (Aldrich). Una cantidad estequiométrica del reactivo organometálico, con un ligero exceso, es puesta a reaccionar con el óxido en un reactor de vidrio tipo Schlenk, bajo atmósfera inerte (argón), debido a la extrema reactividad del agente reductor con la humedad y el oxígeno del aire. Para asegurarse que la reacción ha sido completada, se mantiene en agitación constante durante 7 días.

Transcurrido este tiempo, el producto es lavado varias veces con hexano seco bajo atmósfera de argón, utilizando una jeringa. Después se hace vacío por media hora para eliminar los restos de hexano y por último se llena el reactor con argón para evitar el posible deterioro de la fase intercalada con el oxígeno y agua presentes en el aire.

2.5 ANALISIS CUANTITATIVO

Se efectuó reflujando por 2.5 h, aproximadamente 0.1 g de la fase intercalada en 15 ml de un agente oxidante fuerte, HNO₃, lo cual representa un gran exceso para asegurar la completa extracción del litio. Después se separa por filtración el sólido

desintercalado del HNO_3 . Posteriormente, el filtrado, el cual contiene al ión metálico, es aforado hasta un volumen adecuado para la cuantificación de los átomos intercalados.

Esta cuantificación se realizó mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica, utilizando un equipo Varian modelo SpectrAA-5 con lámparas de cátodo hueco, empleando una longitud de onda de 670.8 nm para la determinación de litio.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACION DE LAS FASES DE PARTIDA

Difracción de rayos-X

a) Fase Nb₂O₅

En el difractograma de esta fase puede comprobarse que se obtuvo el polimorfo de alta temperatura *h*-Nb₂O₅, ver Fig. 3.1. Se asignaron sus reflexiones a una celda monoclinica, utilizando un programa convencional de ajuste de parámetros de celda por el método de mínimos cuadrados. Los parámetros calculados se muestran en la Tabla III.1.

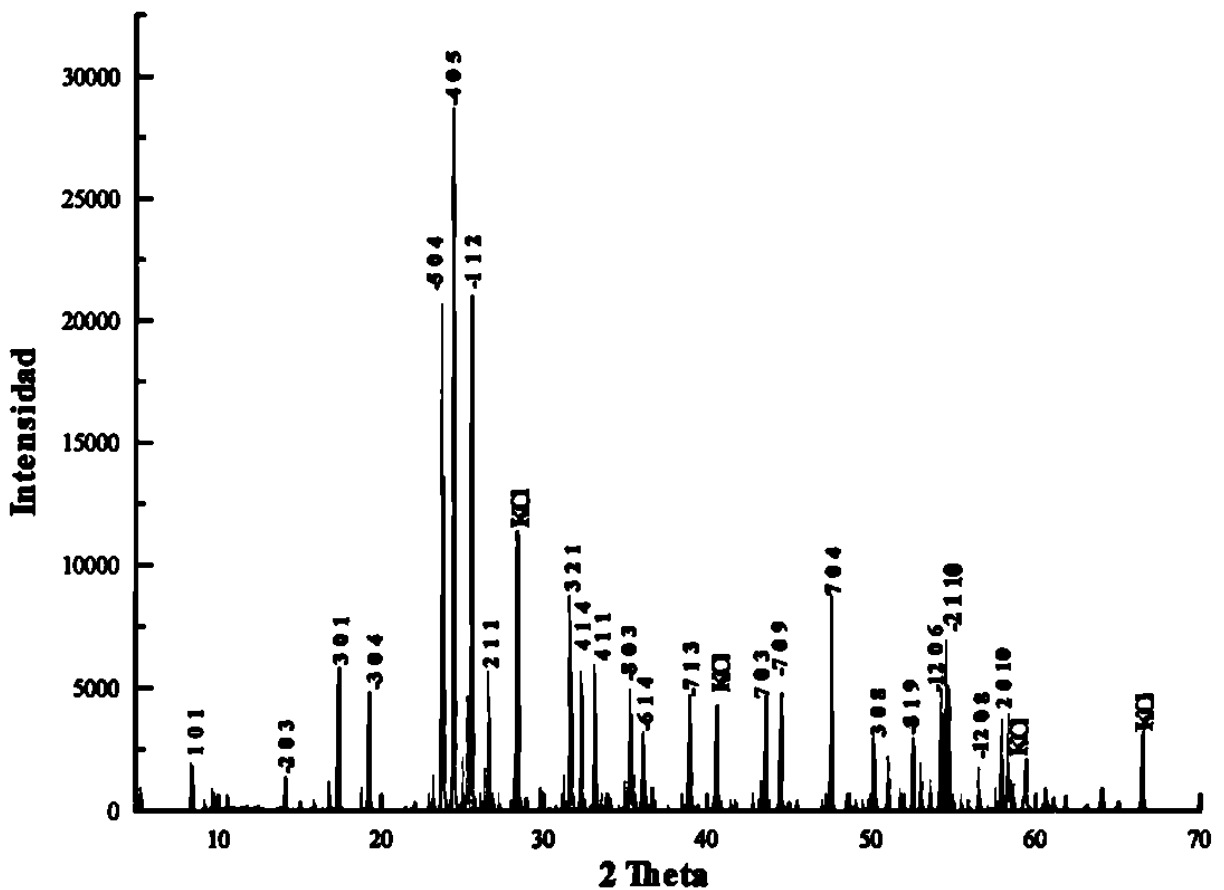


Fig. 3.1. Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de *h*-Nb₂O₅.

b) Fase Ta₂O₅

La Fig. 3.2 muestra el diagrama de difracción de rayos-X correspondiente al Ta₂O₅, en el cual se detecta la presencia del polimorfo *l*-Ta₂O₅. Todas las reflexiones fueron interpretadas tomando como base a una celda monoclinica. El ajuste de los parámetros de celda fue realizado utilizando el programa AFFMA anteriormente mencionado, ver Tabla III.1

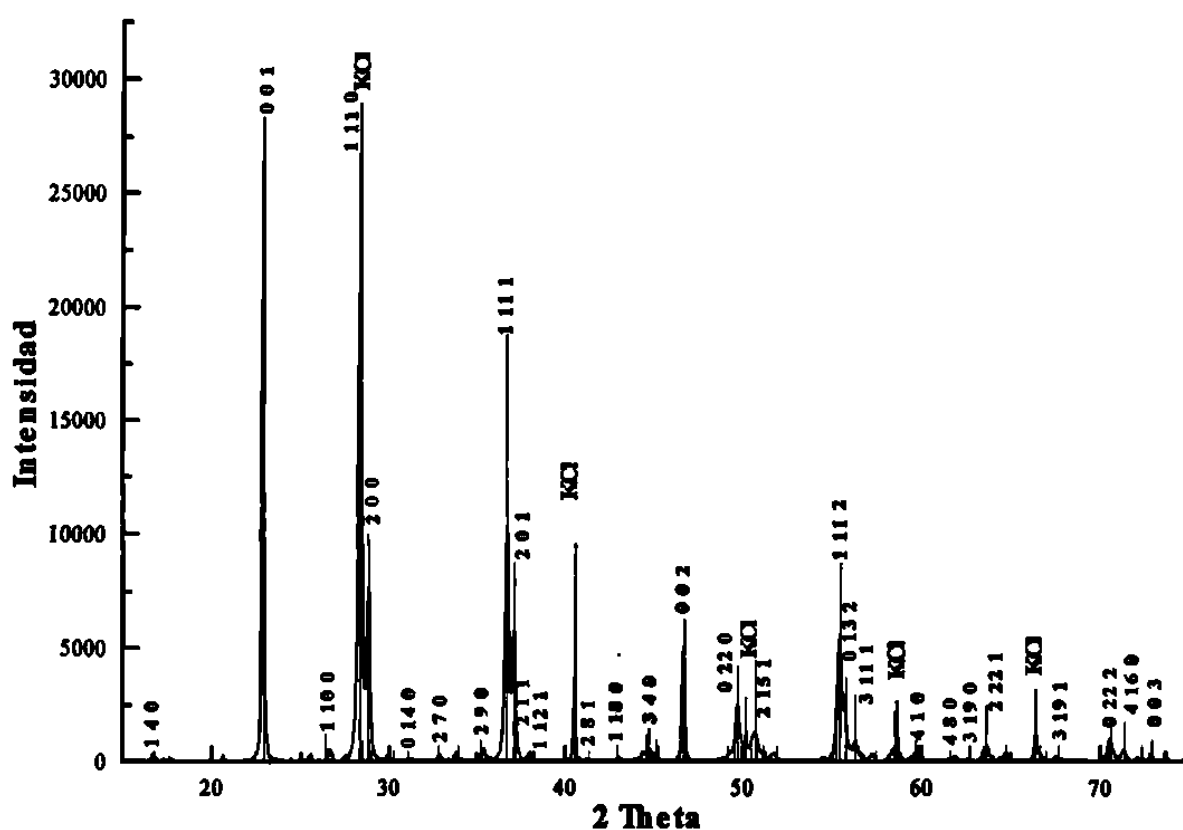


Fig. 3.2. Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de *l*-Ta₂O₅.

c) Fase $Ta_8W_9O_{47}$

La caracterización por difracción de rayos-X confirmó la presencia de $Ta_8W_9O_{47}$, tetragonal, tal como ha sido reportado^[57], ver Fig. 3.3. Los parámetros de celda calculados para este óxido resultaron estar en concordancia con los anteriormente reportados como lo muestra la analogía de resultados de la Tabla III.1.

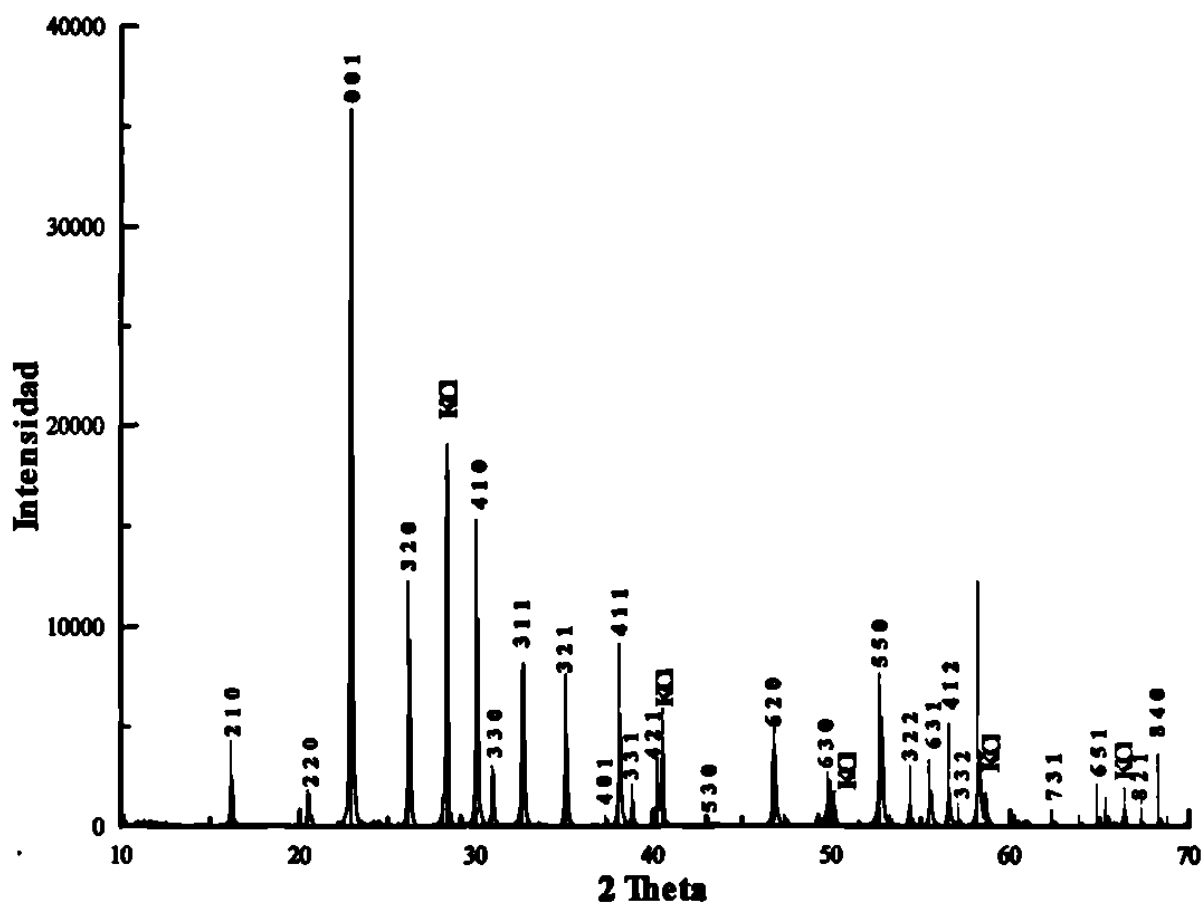


Fig. 3.3. Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de $Ta_8W_9O_{47}$.

TABLA III.1 PARAMETROS DE CELDA CALCULADOS PARA LAS FASES DE PARTIDA.

OXIDO	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Nb ₂ O ₅ rep. ^[58]	20.381(3)	3.8249(5)	19.368(2)	115.694(9)
Nb ₂ O ₅ calc.	20.396(3)	3.828(5)	19.387(2)	115.7(1)
Ta ₂ O ₅ rep. ^[59]	6.198(5)	40.290(3)	3.888(5)	--
Ta ₂ O ₅ calc.	6.203(2)	40.328(1)	3.8948(9)	--
Ta ₈ W ₉ O ₄₇ rep. ^[57]	12.28(1)	12.28(1)	3.881(2)	--
Ta ₈ W ₉ O ₄₇ calc.	12.269(1)	12.269(1)	3.8834(6)	--

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y Difracción de Electrones.

Analizada también por estas técnicas, se confirmó la formación de la fase Ta₈W₉O₄₇.^[60] En la Fig. 3.4 se muestra la imagen tomada por HRTEM, donde se pueden apreciar principalmente dominios de 4Ta₂O₅·9WO₃, así como regiones pequeñas de estructura tipo ReO₃.^[61] En lo que respecta a los diagramas de difracción de electrones, no se obtuvieron resultados relevantes debido principalmente a que se observó solapamiento de cristales, lo cual dificultó grandemente la elección de los ejes de zona principales.

Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico.

Se realizaron estas pruebas para determinar la estabilidad térmica tanto de las fases de partida, como de los productos litiados por vía química. Principalmente, este tipo de estudios fue realizado para dar seguimiento a la formación de los distintos polimorfos del Nb₂O₅. Aunque un estudio similar se realizó para los compuestos litiados, la

inestabilidad que presentan éstos dificultó el análisis de los mismos. En general, se observó que para las fases $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparadas se pierde el Li a una temperatura cercana a 700 °C. Por otro lado, para las fases $\text{Li}_x\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ esta pérdida se produce aproximadamente a 400-500 °C, con la subsecuente descomposición de la fase $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$, en un temperatura próxima a los 650 °C.

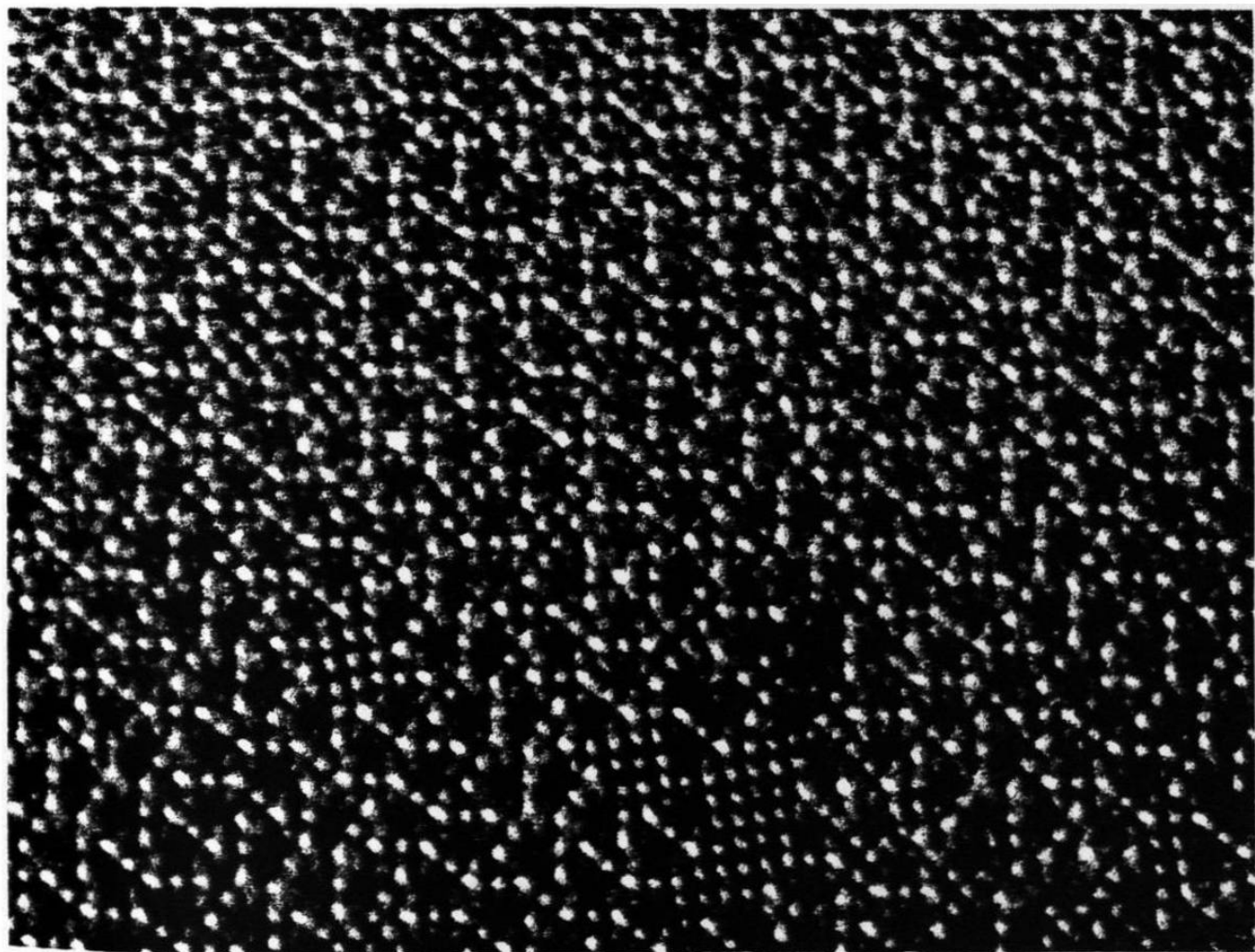


Fig. 3.4. Imagen por HRTEM de la fase $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$

Nb₂O₅

El Nb₂O₅ comercial consta de una mezcla de polimorfos de este óxido, por lo que fue necesario llevar a cabo un experimento simultáneo de análisis térmico diferencial y un termogravimétrico, con la finalidad de encontrar señales indicativas de algún cambio estructural asociado con la temperatura que nos permitiera aislar al menos a un polimorfo. En la Fig. 3.5 se muestra el DTA-ATG efectuado para esta fase en el cual se esbozan, aunque no con claridad, lo que aparentemente serían dos mínimos en la curva de DTA. Estos mínimos se presentan a una temperatura aproximada de 950° C y de 1,280°C. Debido a que no hay cambio de peso asociado a estos mínimos, podemos relacionar estas señales con lo que en principio podría ser una transición polimórfica.

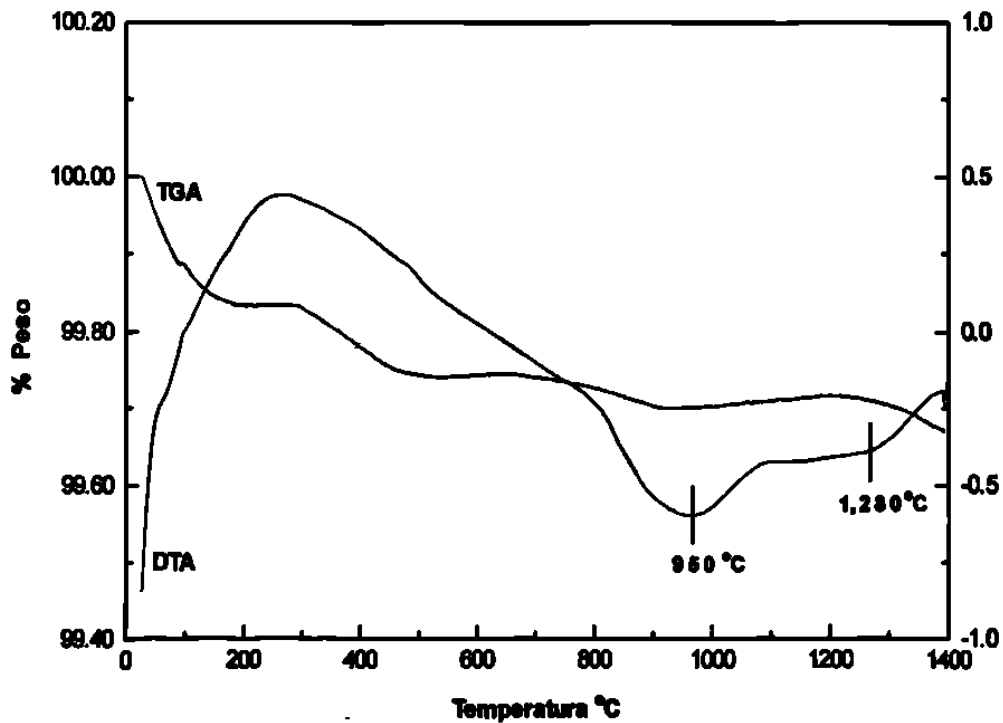


Fig. 3.5. DTA-TGA simultáneo del óxido Nb₂O₅.

Esto da pie a realizar un estudio de termodifracción, con el propósito de determinar si a estas temperaturas en las que aparentemente hay un cambio, se presenta una modificación importante de la estructura. En la Fig. 3.6 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X tomados al Nb_2O_5 , antes de haber dado tratamiento térmico al óxido (Fig. 3.6a) y después de haber calentado 1 h a 950°C y 1 h a $1,300^\circ\text{C}$ (Fig. 3.6b) en la cámara de alta temperatura.

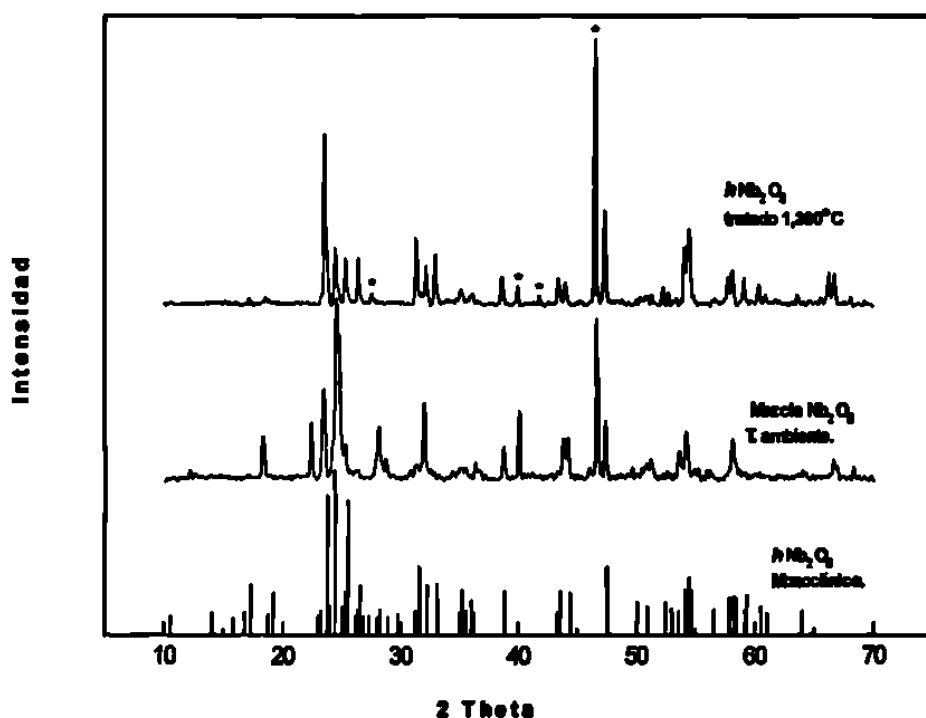


Fig. 3.6. Difracción de rayos-X de Nb_2O_5 , antes y después del tratamiento térmico.

Como se puede observar en estas figuras, finalmente se obtuvo el polimorfo $h\text{-Nb}_2\text{O}_5$, después de haber dado este tratamiento térmico al óxido comercial. No es raro entonces que se reporten estas temperaturas para la obtención de tal polimorfo.^[32]

3.2 INTERCALACION ELECTROQUIMICA.

1.

3.2.1 Fase Nb_2O_5

a) Experimentos Galvanostáticos

Cronopotenciometría intermitente (GITT).

En la Fig. 3.7 se da el gráfico que muestra el comportamiento que tuvo la inserción de litio en esta fase, en un experimento del tipo GITT, llevado a cabo entre 3.2 y 1.2 Voltios. La Fig. 3.7 muestra la variación del potencial en función de la composición, cuando se descargó una celda de configuración Li/LiClO_4 1 mol·dm⁻³ en EC+DEE (50:50)/ Nb_2O_5 . Dicha descarga fue realizada aplicando una densidad de corriente de 0.06 mA·cm⁻² durante 0.5 h y manteniendo el sistema en relajación por 0.5 h.

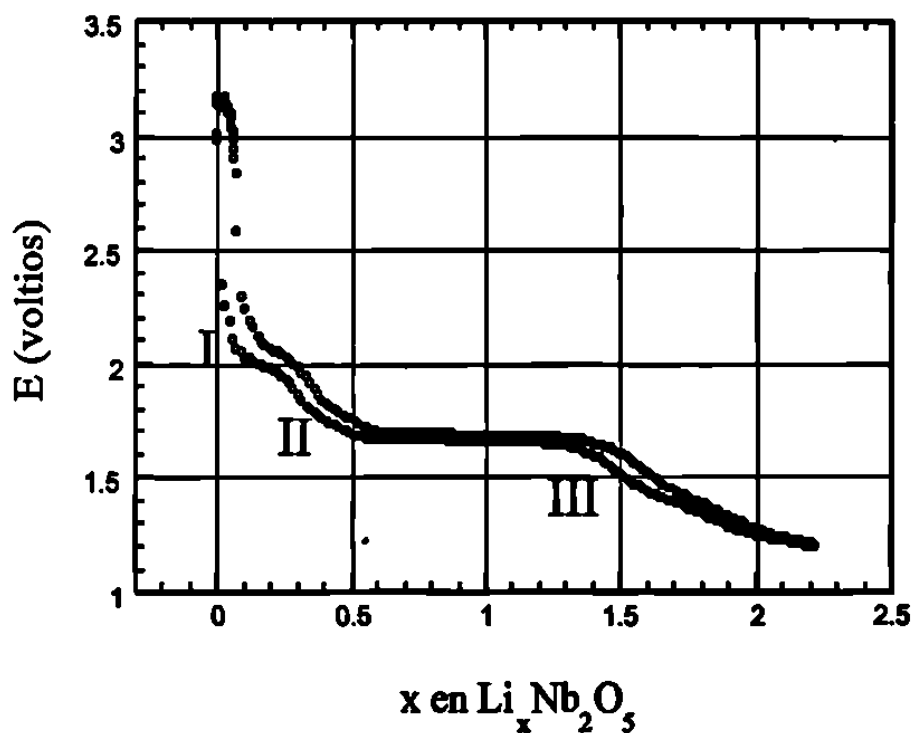


Fig. 3.7. Diagrama E-x obtenido durante la carga-descarga de la celda $\text{Li}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

En estos experimentos pueden observarse, *a priori*, los dominios de una sola fase o de solución sólida en aquellas secciones de la curva donde ocurren las caídas abruptas de potencial para un intervalo estrecho de composición. Los dominios donde el potencial se mantiene aproximadamente constante, generalmente son asociados con regiones donde coexisten dos o más fases en equilibrio.

Siguiendo este esquema inicial se pueden distinguir 3 regiones de solución sólida, señaladas para su identificación con números romanos, las cuales se encuentran separadas por regiones donde el potencial permanece constante. Así, se detecta una aparente región bifásica entre las regiones I y II, a un valor aproximado de potencial de 2.0 Voltios y otra entre las regiones de las fases II y III, en 1.7 Voltios.

Podemos afirmar que en las condiciones en que se ha efectuado el experimento, de las tres óxidos estudiados, éste es el único que presenta características de *reversibilidad* durante el proceso de inserción. Por este término se debe entender que las curvas de carga y descarga siguen la misma trayectoria, y que inician y terminan en el mismo valor de potencial y de composición.

Obsérvese que durante la reacción de inserción pueden acomodarse hasta 2.2 átomos de litio en Nb_2O_5 durante la descarga de la celda, mientras que en la carga cerca de 0.03 átomos de litio permanecen en la estructura. En base a este primer ciclo de carga-descarga, para estas condiciones experimentales, se deduce que hasta un 98.6% del litio intercalado puede ser removido.

Asimismo, observamos que el contenido máximo de átomos de litio intercalados por fórmula de $h\text{-Nb}_2\text{O}_5$, corresponde aproximadamente a un átomo de litio por átomo metálico.

Cronopotenciometría continua

Tomando en cuenta la reversibilidad mostrada en la cronopotenciometría intermitente, se decidió llevar a cabo un experimento de cronopotenciometría continua, para evaluar la reversibilidad del proceso de inserción. Estos experimentos, al ser considerablemente mas rápidos que los realizados de manera intermitente, nos permiten obtener varios ciclos de carga-descarga en un tiempo razonable.

En la Fig. 3.8 se representa la evolución del potencial en función de la composición durante 3 ciclos de carga-descarga de una celda ciclada a una densidad de corriente de $0.06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. El intervalo de potencial en el que se efectuó el experimento fue entre 3.2 y 1.1 Voltios. Aquí puede verse que durante la primer descarga de la celda, se incorporaron a la estructura 2.5 átomos de litio y durante la primer carga, sólo pueden extraerse 2.25 átomos. Es interesante observar que, a partir de este punto, es decir de la segunda descarga, se puede considerar reversible el proceso de inserción. Con relación al experimento anterior, en este caso es mayor la separación que existe entre las curvas de carga-descarga.

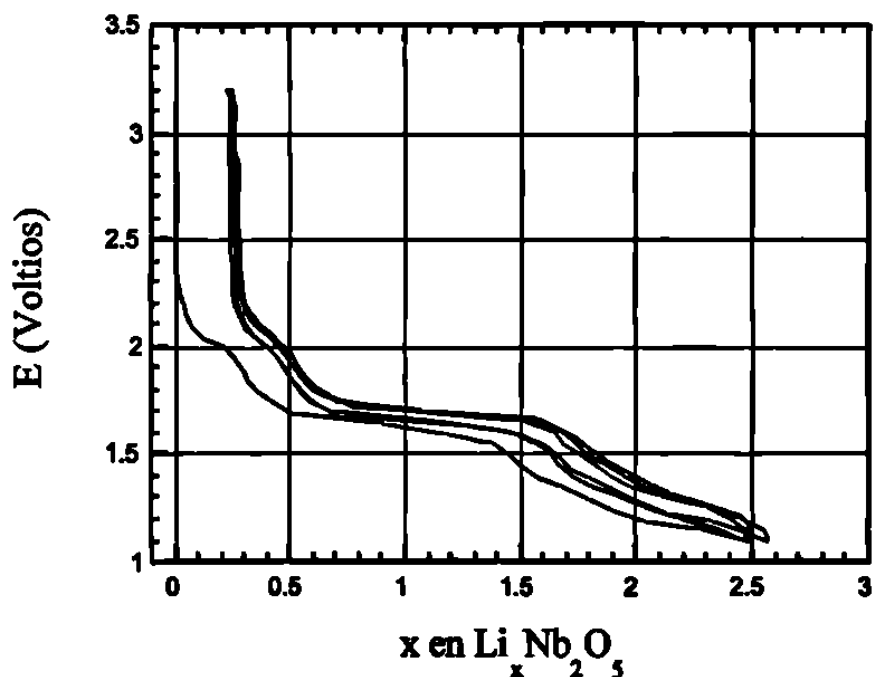


Fig. 3.8. Diagrama E-x obtenido durante la carga-descarga, de manera continua, de la celda Li / Nb₂O₅.

Esto es explicable dada la diferencia en las condiciones experimentales de una cronopotenciometría continua y de una intermitente. En una cronopotenciometría continua no se permite que el sistema se relaje, por lo que los valores de potencial *no* son de equilibrio. Al no existir tiempo de relajación, se está limitando el proceso de difusión de las especies, por lo que el ion litio no migra completamente de la superficie al interior del cátodo ($h\text{-Nb}_2\text{O}_5$, en este caso). El efecto resultante producido es una polarización del sistema y es probablemente debido a éste que se observa la diferencia en los átomos que permanecen sin extraerse en la estructura, si comparamos la cronopotenciometría continua con la intermitente.

b) Experimentos Potenciostáticos

Espectroscopia Electroquímica por Pasos de Potencial (SPECS).

En la Fig. 3.9 se representa la variación de la intensidad de corriente vs. potencial para un experimento SPECS. Se aplicó un barrido de potencial, en pasos de 10 mV cada hora, para un intervalo de potencial entre 3.2 y 1.2 Voltios.

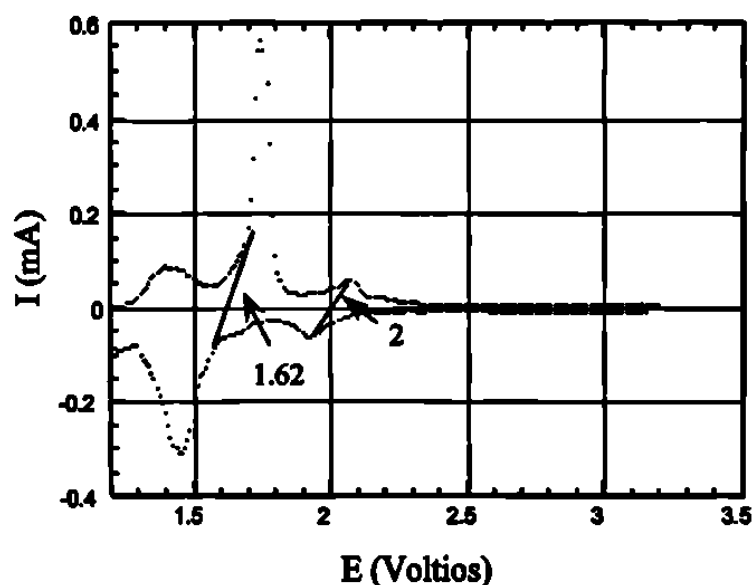


Fig. 3.9. Voltamograma obtenido durante el ciclado de la celda $\text{Li} / \text{Nb}_2\text{O}_5$.

En este tipo de gráficos se aprecian máximos tanto en la curva de reducción (I-), como en la de oxidación (I+), los cuales pueden corresponder a dominios de solución sólida (monofásicos) o también a dominios de transiciones bifásicas.

Particularmente en este caso, aparentemente se detectan lo que podrían ser dos transiciones de fase, una a un potencial de equilibrio de 2.0 Voltios y la otra a 1.62 Voltios. Dichos máximos de reducción corresponden con las zonas del diagrama E-x (Fig. 3.7) donde el potencial permanece constante. La existencia de estos procesos es confirmada a partir de la representación de la capacidad incremental ($-dx/dV$) vs E y vs x como es mostrado en la Fig. 3.10. En este caso, el recurso matemático de la derivada acentúa considerablemente la concavidad de las crestas y valles que se presentan en estos gráficos.

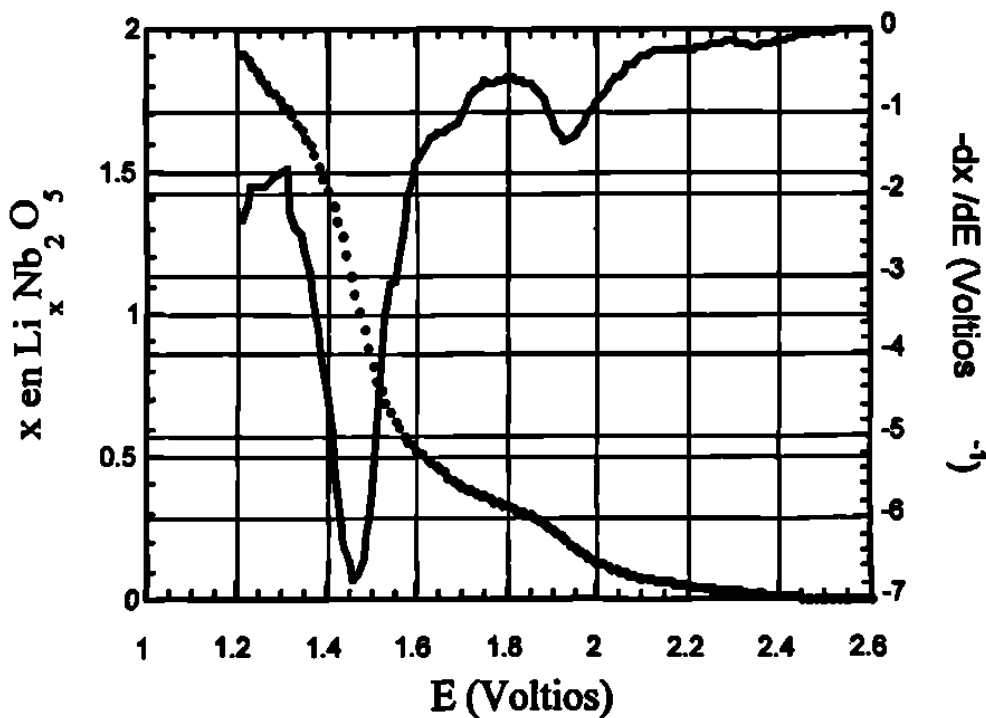


Fig. 3.10. Representación de la capacidad incremental ($-\delta x/\delta E$) vs potencial y composición, del proceso de inserción de Li en Nb_2O_5 .

En este tipo de gráficas, las crestas corresponden bien con transiciones continuas de fase, bien con transformaciones bifásicas. Al parecer para esta fase tenemos la presencia de tres regiones de solución sólida, marcadas como I, II y III en la Fig. 3.7. Sin embargo, es necesario realizar un análisis mas detallado donde se involucra la cinética del proceso de inserción para determinar, con precisión aún mayor, la naturaleza de estos procesos. En este sentido, la espectroscopía electroquímica constituye una herramienta valiosa para la determinación de cada uno de estos procesos. En la Fig. 3.11 podemos observar un *cronoamperograma* de la carga-descarga de una celda donde se ha utilizado esta técnica. Se aplicó un barrido de potencial entre 3.2 y 1.2 V a -10 mV/h, registrándose la *intensidad de corriente* como una función del *tiempo*. En el gráfico se pueden observar dos mínimos de reducción, marcados como I y II, los cuales corresponden a diferentes procesos individuales dentro del proceso global de intercalación.

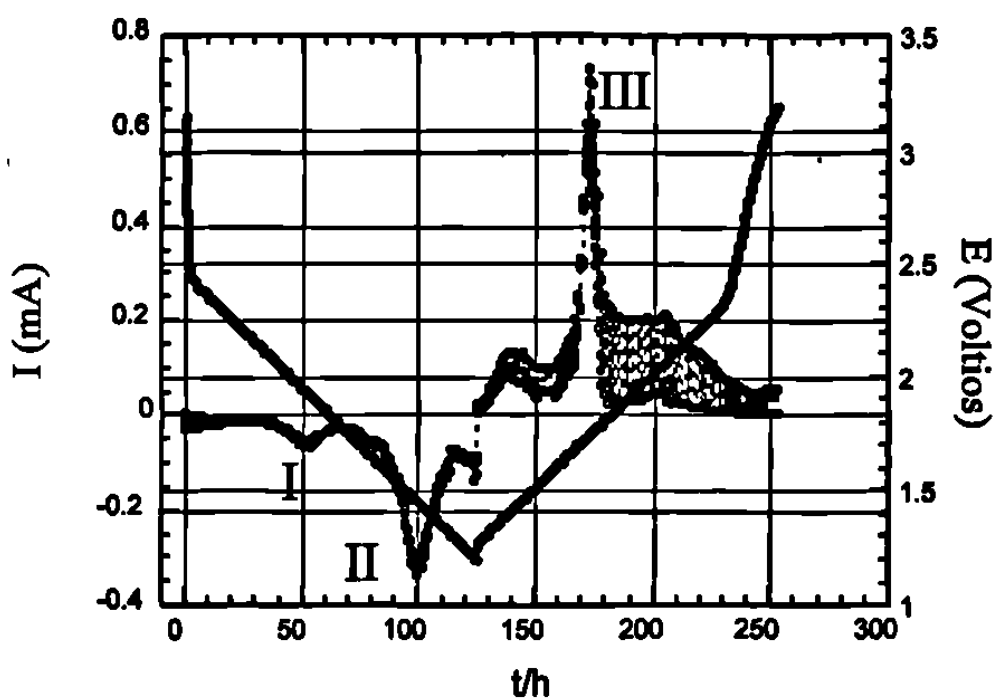


Fig. 3.11. Cronoamperograma correspondiente a la carga-descarga potencioestática de la celda Li / Nb₂O₅.

En la parte del cronoamperograma correspondiente al proceso I, se generan intensidades de corriente muy bajas, por baja capacidad de la celda, de tal manera que dadas las condiciones experimentales en que se llevó a cabo el experimento, solo pueden ser recogidos algunos puntos por paso de potencial. Por lo tanto, es difícil inferir a que tipo de proceso corresponde este mínimo de reducción.

En lo que concierne al proceso III, podemos decir a partir de la Fig. 3.12, la cual corresponde a la carga, que dada la anomalía de la relajación presentada de las curvas I-t, a este proceso se le puede asignar naturaleza de *región bifásica*. A lo que se refiere esta anomalía es al hecho de que la corriente prácticamente no cambia con el tiempo (o lo hace muy poco) en cierta parte del proceso, ver pasos de potencial desde 1.68 hasta 1.74 Volts en la Fig. 3.12. Esto confirma, la observación hecha en la voltametría para el máximo de oxidación y el mínimo de reducción correspondiente a este proceso, cuyo potencial de equilibrio se estableció como de 1.62 V.

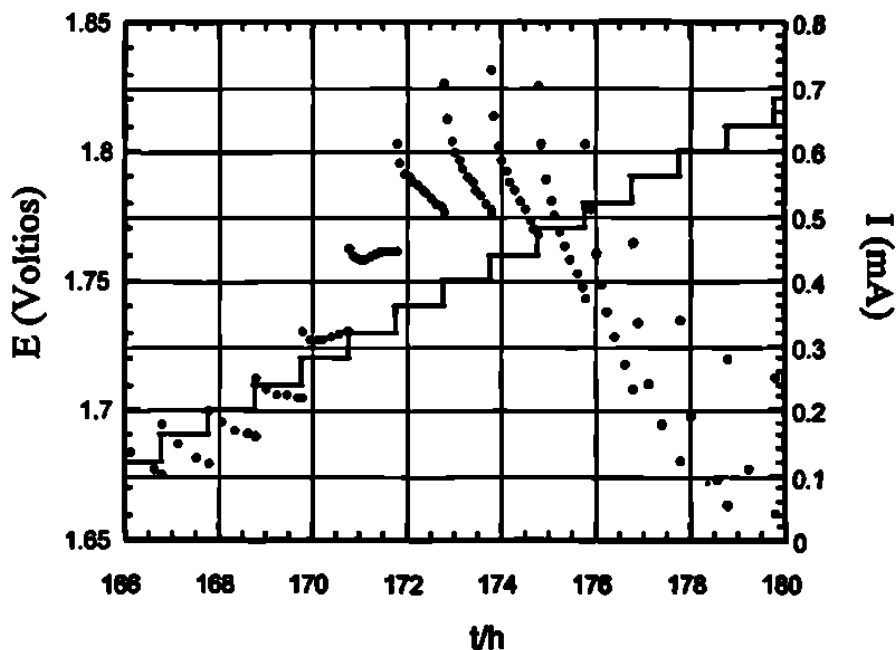


Fig. 3.12 Región vecina del cronoamperograma correspondiente al proceso de oxidación marcado como III en $\text{Li} / \text{Nb}_2\text{O}_5$.

c) Difracción de rayos-X *in situ*

El propósito de estos experimentos es obtener información estructural de la red del compuesto anfitrión, a través de la toma de difracción de rayos-X, durante el proceso de inserción. Como se puede inferir, son numerosos los beneficios obtenidos a través del uso de esta técnica. Entre otros podemos mencionar los siguientes :

- Se evita al máximo la posibilidad de tener orientaciones preferenciales, debido al hecho que, una vez colocada la muestra en la celda (la cual cumple también la función de portamuestras), no es necesario reemplazarla o moverla de su posición en el difractómetro. En consecuencia, los cambios producidos en las intensidades de las reflexiones, son atribuidos únicamente a cambios estructurales debidos a cambios en la composición.
- Posibilita el calcular y obtener composiciones exactas de los compuestos de inserción, mediante la evaluación de la cantidad de carga transferida durante este proceso.
- Mediante el control total que se tiene de la reacción, permite frenar ésta *durante* la formación de cualquiera de las fases detectadas con anterioridad en un experimento electroquímico común.

La Fig. 3.13 muestra el diagrama de difracción de rayos-X obtenido *in situ*, durante la descarga de una celda de configuración Li/LiClO₄ 1 mol·dm⁻³ en EC+DEE (50:50)/Nb₂O₅. Se utilizó la celda especial construida para este tipo de experimentos, descrita en la sección 2.3.4 de esta memoria. La descarga de la misma fue realizada haciendo circular pulsos de corriente constante con una densidad de 0.24 mA·cm⁻², durante el tiempo necesario para alcanzar composiciones de litio intercalado/ Nb₂O₅ de 0.1, 0.3, 1, 1.6 y 2. El tiempo de relajación permitido entre cada pulso de corriente fue de aproximadamente 0.9 h., durante el cual fueron tomados los datos de difracción. La duración total del experimento entre la intercalación electroquímica y la difracción de rayos-X, fue de 15.9 h. No se recomienda, al menos mientras se tenga este diseño de celda-portamuestras, duración total de las pruebas superior a 18 h, ya que con tiempos

mayores, se observó siempre el deterioro de la celda, debido quizá a la entrada de aire a ésta o a evaporación del electrolito.

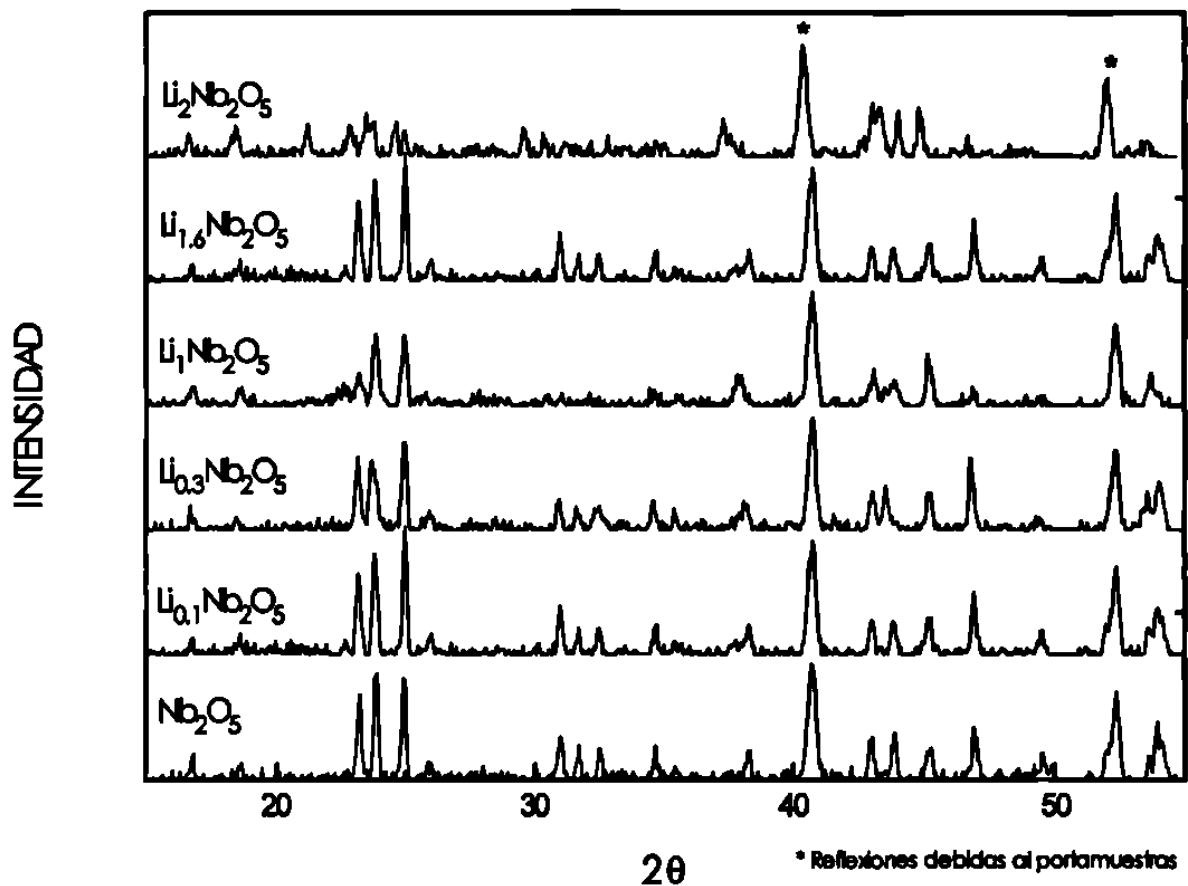


Fig. 3.13 Difracción de rayos-X in situ durante la descarga de una celda $\text{Li}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

En la Tabla III.2 se dan los parámetros de celda calculados para las distintas fases sintetizadas por esta técnica. Estos pudieron ser calculados en base a la celda monoclinica del óxido de partida, utilizando el programa AFFMA.

TABLA III.2
PARAMETROS DE CELDA CALCULADOS PARA COMPOSICIONES
Li_xNb₂O₅ SINTETIZADAS POR INTERCALACION ELECTROQUIMICA.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å³)
0	20.42(5)	3.829(9)	19.35(4)	115.8(1)	1363.1
0.1	20.43(5)	3.832(9)	19.3(4)	115.8(1)	1364.5
0.3	20.55(6)	3.85(8)	19.43(5)	116.1(2)	1382.9
1	20.4(1)	3.88(3)	19.41(8)	115.9(3)	1385.0
1.6	20.5(4)	3.93(1)	19.1(3)	116(1)	1384.0
2	20.8(3)	3.84(5)	18.9(2)	117.4(8)	1348.6

En la Tabla puede notarse un aumento en volumen de la celda en función de la composición insertada para muestras Li_xNb₂O₅. Este comportamiento se da hasta x = 1, ya que para x = 1.6 y 2 se observa un descenso en el volumen. A pesar de ésto, y a la gradual pérdida de cristalinidad observada en los diagramas de difracción de rayos-X, con el aumento de x, todas las composiciones han podido ser interpretadas en base a la celda monoclinica de la fase de partida como hemos mencionado. También podemos observar en la Tabla que son considerablemente grandes los valores obtenidos de las desviaciones estándar, los cuales son de esperar, dada la considerable corrección que hay que aplicar debido al efecto del portamuestras-celda utilizado. En todo caso, sería necesario diseñar otro portamuestras- celda que minimizara este efecto.

3.2.2 Fase Ta₂O₅

a) Experimentos Galvanostáticos

Cronopotenciometría Intermitente (GITT).

En la Fig. 3.14 se muestra la evolución del potencial conforme fue procediendo la reacción de intercalación de litio en la fase β -Ta₂O₅, en un experimento GITT, efectuado entre 3.2 y 1.1 Voltios. Para este experimento se descargó en condiciones galvanostáticas una celda de configuración Li/LiClO₄ 1 mol·dm⁻³ en EC+DEE (50 :50)/Ta₂O₅. Se aplicó una densidad de corriente de 0.06 mA·cm⁻² durante 0.5 h, permitiendo la relajación del sistema por 0.5 h.

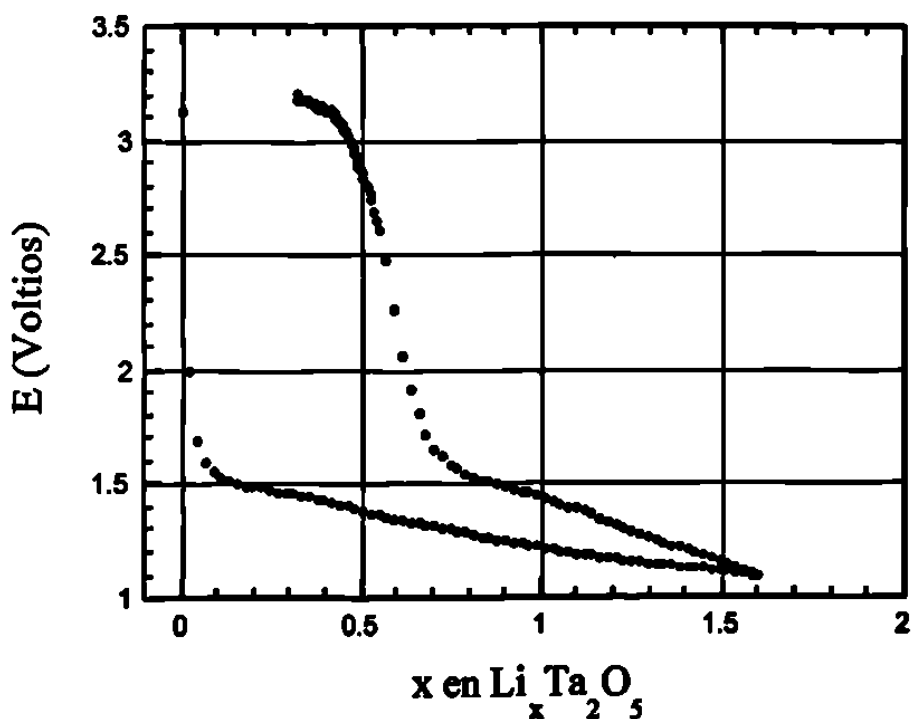


Fig. 3.14. Diagrama E-x obtenido durante la carga-descarga de la celda Li/Ta₂O₅.

Contrariamente al experimento de la fase Nb_2O_5 , para este óxido no se pueden detectar, al menos a simple vista, zonas donde el potencial presente significativos cambios de pendiente, que sean indicativos de la presencia de diversos procesos de reducción. En otras palabras, no se puede decir si existen dominios de solución sólida o bifásicos.

Evidentemente el proceso *no* es reversible dada la gran separación que existe en las trayectorias de las curvas de reducción y oxidación. Cabe mencionar que aún y cuando se realizaron experimentos a diferentes intervalos de potencial, en ninguno de éstos fue posible obtener alguna curva donde existiese mayor tendencia a la reversibilidad de la celda. Se puede observar también que esta fase intercala, en principio, sólo 1.6 átomos de litio durante la descarga de la celda, mientras que hasta 1.27 átomos de litio pueden ser extraídos durante la carga de ésta, es decir, que el 20.6% de los átomos de litio que inicialmente se incorporaron en la estructura, permanecen en ésta después del primer ciclo de carga-descarga. Por lo tanto, podemos inferir que la fase $\text{I-Ta}_2\text{O}_5$ experimenta una reacción de reducción-descomposición durante la descarga de la celda mas que un proceso de intercalación. En base a lo anterior, no se consideró necesario realizar algún experimento de cronopotenciometría continua.

b) Espectroscopía Electroquímica por Pasos de Potencial (SPECS)

En la Fig. 3.15 puede observarse el cambio de la intensidad de corriente vs. potencial en un experimento del tipo SPECS en el cual se aplicó un barrido de potencial, en pasos de 10 mV/h, para un intervalo de potencial entre 3.2 y 0.9 Voltios. Para esta fase se observan lo que podrían ser hasta 3 mínimos de reducción, señalados como I, II y III para su fácil ubicación.

No fue posible determinar la naturaleza de estos procesos de reducción a través del análisis cinético, ya que las curvas de potencial e intensidad de corriente vs. tiempo, arrojaron datos muy escuetos de la intensidad de corriente por paso de potencial efectuado. Esto es explicable dado el comportamiento que presentó la fase, ya mencionado antes.

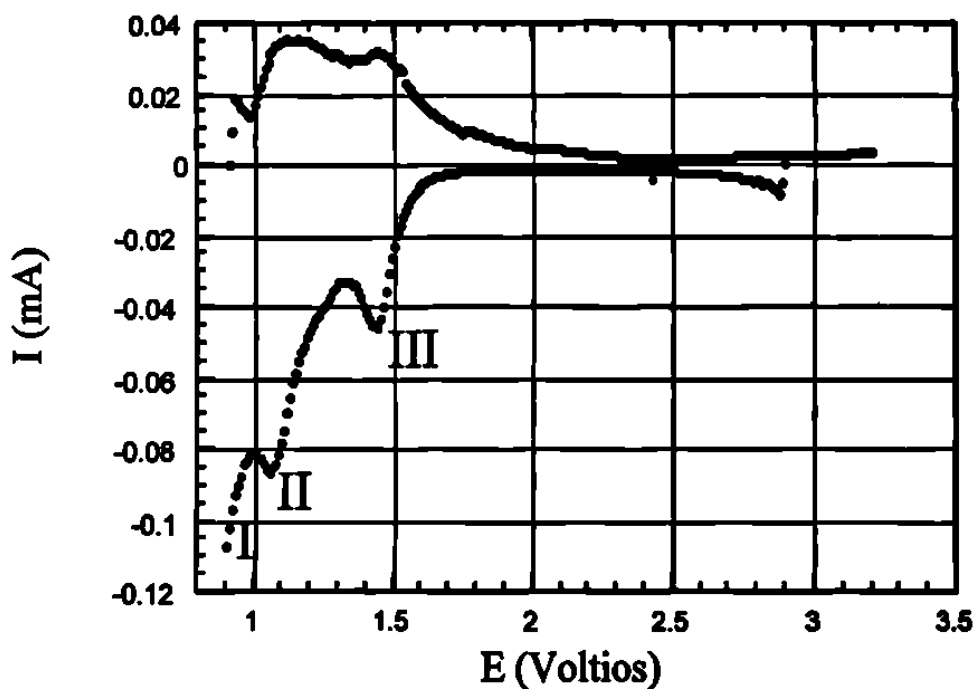


Fig. 3.15. Voltamograma correspondiente al proceso de descarga de la celda $\text{Li}/\text{Ta}_2\text{O}_5$.

3.2.3 Fase $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$

a) Experimentos Galvanostáticos

Cronopotenciometría Intermitente (GITT).

El comportamiento que presentó la intercalación de litio en esta fase, para un experimento tipo GITT realizado entre 3.1 y 1.3 Voltios, se representa en la Fig.3.16. En ella se muestra el cambio del potencial vs. composición, durante la descarga de una celda de configuración Li/LiClO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en $\text{EC}+\text{DEE}$ (50 :50)/ $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$. Tal descarga se efectuó aplicando una densidad de corriente de $0.06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 0.5 h y relajando al sistema por 1 h.

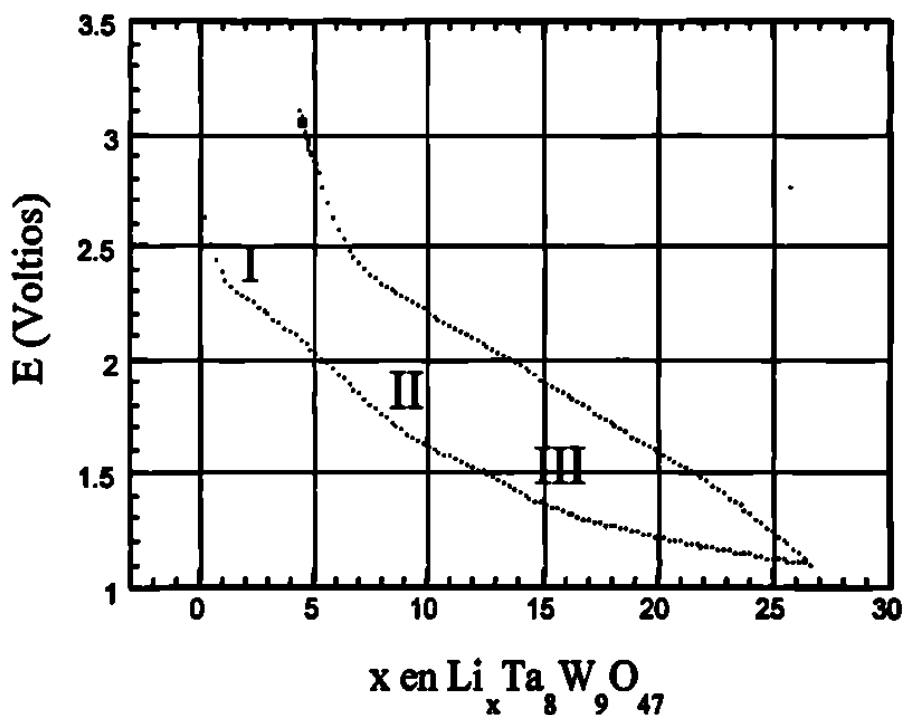
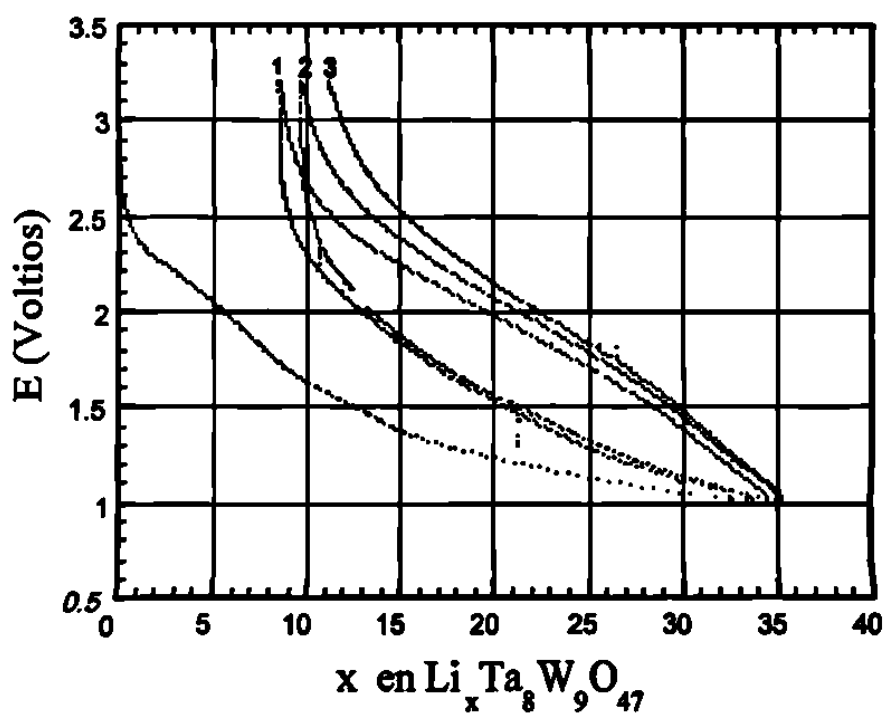


Fig. 3.16. Diagrama E-x obtenido durante la carga-descarga de la celda $\text{Li/Ta}_x\text{W}_9\text{O}_{47}$.

Aquí sólo podemos distinguir tres puntos de inflexión en la curva, particularmente durante la descarga, mismos que se señalan para su identificación con los números romanos I, II y III. Estos se presentan a potenciales aproximados de 2.35, 1.75 y 1.4 Voltios respectivamente. Asimismo, no es posible detectar zonas en las cuales el potencial se mantenga marcadamente constante, es decir no se pueden asociar claramente dominios de coexistencia de dos fases en equilibrio. Así, el diagrama E-x muestra la existencia de varios procesos de reducción (I, II y III) los cuales serán estudiados con más profundidad a través de los experimentos potencioestáticos.

Cronopotenciometría Continua

En la Fig. 3.17 se muestra el cambio del potencial con la composición durante 3 ciclos de carga-descarga de una celda, a la cual se aplicó una densidad de corriente de $0.06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. El experimento fue realizado en un intervalo de potencial entre 3.1 y 1.0 Voltios.



3.17 Diagrama E-x obtenido de tres ciclos consecutivos de carga-descarga de la celda $\text{Li}/\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$.

Puede notarse que durante la primer descarga de la celda, se incorporaron a la estructura 34.5 átomos de litio y durante la primer carga sólo pueden extraerse 26.1 átomos. Desde este punto (marcado como ciclo 1), podemos considerar como irreversible al proceso, tal como observamos en GITT. De hecho, a medida que se van

realizando mas ciclos de carga-descarga (señalados como 2 y 3), se observa como sigue incrementándose la cantidad de átomos de litio que permanecen sin poderse extraer de la estructura, aunque de una manera menos drástica que para el ciclo 1. Para el ciclo 2 son 1.2 átomos los que permanecen en la estructura y para el ciclo 3 son 1.3 átomos. Lo anterior indica, sin duda, un deterioro paulatino del material.

LA

b) Experimentos Potenciostáticos

Espectroscopía Electroquímica por Pasos de Potencial (SPECS).

En la Fig. 3.18 se muestra la evolución de la intensidad de corriente vs. potencial que se produce en un experimento tipo SPECS efectuado para esta fase. Se aplicó un barrido de potencial, en pasos de 10 mV cada hora, para un intervalo de potencial entre 3.2 y 1.0 Voltios.

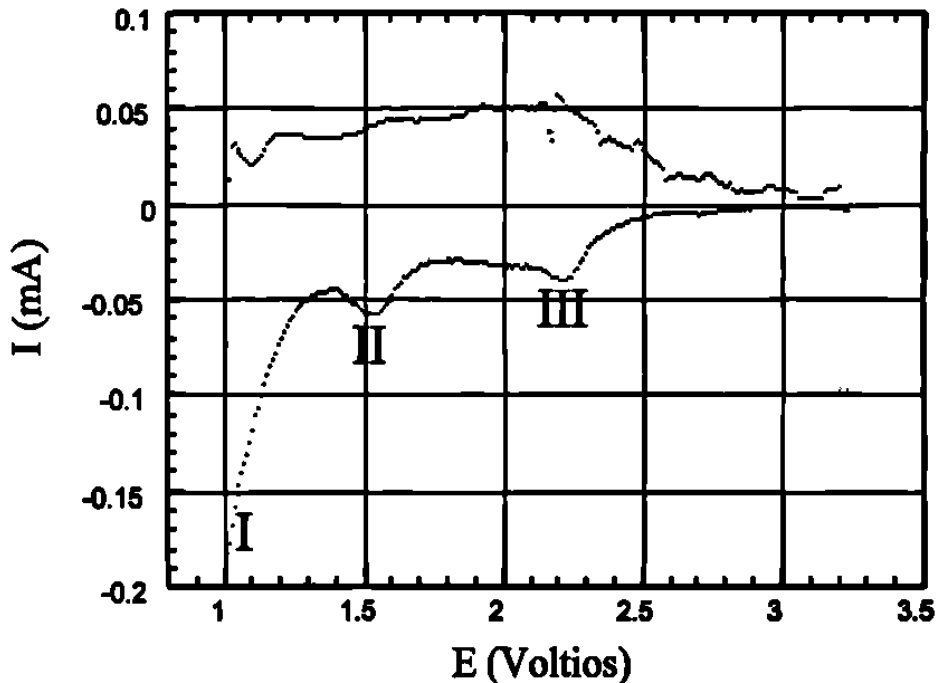


Fig. 3.18. Voltamograma correspondiente al proceso de descarga de la celda $\text{Li/Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$.

Debido a la forma tan irregular de la curva de oxidación que se puede apreciar, sólo pueden observarse lo que aparentemente serían quizá hasta 3 mínimos de reducción

Debido a la forma tan irregular de la curva de oxidación que se puede apreciar, sólo pueden observarse lo que aparentemente serían hasta 3 mínimos de reducción, mismos que se señalan con los números I, II y III para su identificación.

Para efectos de confirmación de la existencia de estos mínimos se recurrió al gráfico de capacidad incremental ($-dx/dV$) y contenido de litio en $\text{Li}_x\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ vs. potencial para $\text{Li}^0\text{-Li}^+$, el cual arrojó como era de esperar los mismos resultados.

De igual manera que en el caso del $\text{I-Ta}_2\text{O}_5$, para esta fase no fue posible aplicar el análisis cinético, con la finalidad de determinar la naturaleza de estos procesos, debido nuevamente a la poca cantidad de datos recogidos de intensidad de corriente por paso de potencial efectuado.

c) Difracción de rayos-X *in situ*

El diagrama de difracción de rayos-X obtenido *in situ*, durante la descarga de una celda de configuración Li/LiClO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en EC+DEE (50:50)/ $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$, es mostrado en la Fig. 3.19. Se hizo circular a través de la celda pulsos de densidad de corriente constante ($0.51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) durante el tiempo necesario para intercalar 4, 8, 12, 16 y 20 átomos de litio en $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$. El tiempo de relajación entre cada pulso de corriente fue de aproximadamente 1 h, durante el cual se tomaron los datos de difracción. La duración total del experimento entre la intercalación electroquímica y la difracción de rayos-X fue de 10.9 h.

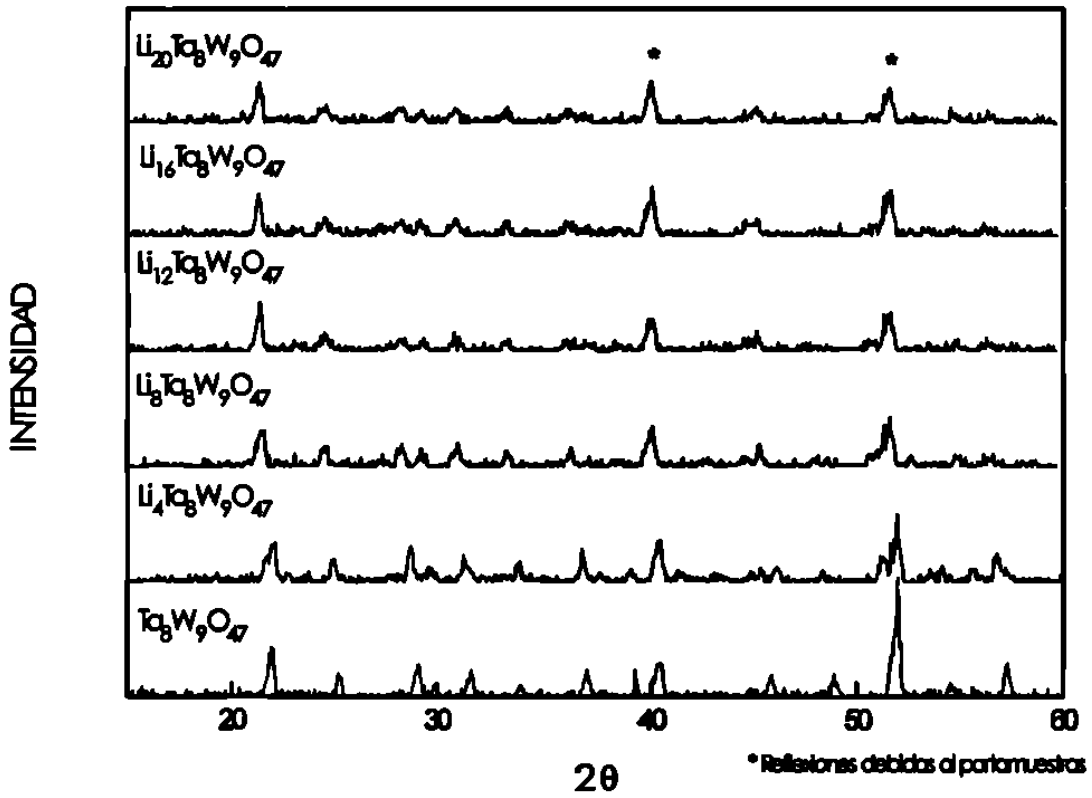


Fig. 3.19 Difracción de rayos-X *in situ* durante la descarga de una celda $\text{Li}/\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$.

En la Tabla III.3 se dan los parámetros de celda calculados para cada una de fases sintetizadas por esta técnica. Estos pudieron ser tratados en base a la celda tetragonal del óxido de partida, utilizando el programa AFFMA.

TABLA III.3
PARAMETROS DE CELDA CALCULADOS PARA COMPOSICIONES
 $\text{Li}_x\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ SINTETIZADAS POR INTERCALACION ELECTROQUIMICA.

x	a (Å)	c (Å)	V (Å³)
0	12.261(2)	3.884(1)	583.93
4	12.49(2)	3.89 (1)	608.08
8	12.51 (2)	3.93 (1)	616.53
12	12.56 (2)	3.94 (1)	622.49
16	12.55 (3)	3.94 (1)	622.25
20	12.49 (4)	3.94 (2)	616.54

Aquí puede notarse un aumento en el volumen de la celda, con el aumento de la composición insertada para muestras $\text{Li}_x\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$, observándose este comportamiento hasta $x = 12$, ya que para $x = 16$ y 20 se observa un descenso en el volumen. En esta fase también se observa una gradual pérdida de cristalinidad en los diagramas de difracción de rayos-X con el aumento de x . Aún y con todo, las composiciones sintetizadas han podido calcularse en base a la celda tetragonal de la fase de partida.

3.3 Intercalación Química.

Esta técnica es particularmente útil cuando se requiere obtener cantidades grandes (1-3 g) de fase intercalada para su posterior caracterización. Presenta además la ventaja de proporcionar productos libres de impurezas, en contraste con la inserción electroquímica, en la cual el producto de inserción es de solo unos cuantos miligramos y se obtiene contaminado con el electrolito, el aglomerante, el carbón, etc. Su principal desventaja es que la estequiometría de la reacción no puede ser controlada, y en consecuencia, casi siempre existe inexactitud en la composición del producto de la reacción de inserción.

En la Tabla III.4 se dan los resultados obtenidos en la determinación por absorción atómica de los átomos de litio incorporados, por inserción química en las fases Nb_2O_5 y $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$.

TABLA III.4
DETERMINACION POR ABSORCION ATOMICA DE ATOMOS DE LITIO
INSERTADOS EN LAS FASES Nb_2O_5 Y $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$.

FASE Nb_2O_5		FASE $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$	
CALCULADO	OBTENIDO	CALCULADO	OBTENIDO
0.3	0.27	5	5.09
1.6	1.53	10	9.95
5	2.72	15	13.46

Los productos de inserción con litio generalmente son altamente coloreados, inclusive algunas fases presentan *electrocromismo* (cambio de color que experimenta una sustancia al sufrir una transferencia de electrones). Los productos litiados de estas fases, de hecho, cambian inmediatamente su color al contacto con el *n*-butil litio. Particularmente la fase *h*-Nb₂O₅, que es de color blanco, cambia a negro desde el momento que se pone a reaccionar con el organometálico y así permanece hasta que se completa la reacción. En lo que respecta a la fase Ta₈W₉O₄₇, que es de color gris pálido, durante los primeros 2-3 minutos posteriores al contacto con el *n*-butil litio se torna de color azul marino, pero a medida que la reacción fue alcanzando el equilibrio todas las fases litiadas producidas cambiaron a color negro.

Cabe mencionar que las fases Li_xTa₈W₉O₄₇ son inestables al contacto con la atmósfera. Esto es observable a simple vista, ya que al paso de unas horas, todas las muestras recuperaron el color gris pálido inicial, del Ta₈W₉O₄₇, situación que se comprobó al realizar un análisis por difracción de rayos-X.

4. CONCLUSIONES

Del trabajo realizado durante la presente memoria se pueden desprender algunas conclusiones importantes:

- Se realizó un estudio electroquímico de las fases $h\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $l\text{-Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$, el cual arrojó que ninguno de éstos óxidos es un buen material como cátodo de inserción para su uso en baterías recargables de estado sólido. Esto está en relación con el bajo contenido de litio insertado (reflejado en una baja capacidad de la celda) así como en la irreversibilidad del proceso.
- De las tres fases mencionadas, sólo el $h\text{-Nb}_2\text{O}_5$ mostró tener mejores propiedades de reversibilidad electroquímica, reteniéndose en su estructura sólo el 1.4% del total de átomos de litio intercalados en ella.
- En las curvas $E(x)$, las dos fases que contienen tántalo producen ciclos de carga-descarga con pobres características de reversibilidad. Particularmente, la fase $l\text{-Ta}_2\text{O}_5$ presenta un comportamiento de reducción-descomposición desde la primera descarga de la celda. En lo que respecta a la fase $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$, cerca de 24.3% de los átomos de litio intercalados permanecen en la estructura después del primer ciclo carga-descarga, incrementándose gradualmente este porcentaje a medida que continúa ciclándose la celda, lo cual indica deterioro paulatino del material.
- Los compuestos $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_x\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ son inestables al contacto con la atmósfera.
- Debido a la inestabilidad de las fases litiadas, no fue posible realizar su caracterización por el método convencional de difracción de rayos-X, y por lo tanto se recurrió a la técnica de difracción de rayos-X *in situ*. Del análisis de ésta, podemos concluir que existe una pérdida de cristalinidad del material a medida que aumenta el contenido de litio en las fases, lo cual confirma una degradación progresiva de la estructura. Aún y con todo, los parámetros de celda han podido refinarse en base a sus respectivas celdas de las fases de partida.
- En base al análisis cinético a través de la técnica SPECS, realizado de la fase $h\text{-Nb}_2\text{O}_5$, fue posible confirmar la presencia de una región bifásica, la cual fue detectada a un potencial de equilibrio de 1.62 Voltios.

5. REFERENCIAS

- [1] J.A.R. Stiles, in *Practical Lithium Batteries* (Ed. by Y. Matsuda and C.R. Schlaikjer), p. 74, JEC Press, U.S.A. (1978).
- [2] K.M. Abraham, D.M. Pasquariello and D.A. Schwartz, *J. Power Sources*, **26**, 247 (1989).
- [3] Unpublished work at EIC Laboratories on 100 A·h Li/TiS₂ Cells.
- [4] K.M. Abraham, J.L. Goldman and F.J. Martin, in *Proc. 31st. Power Sources Symp.* Cherry Hill, New Jersey (1984).
- [5] K.M. Abraham, P.B. Harris and D.L. Natwig, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2309 (1983).
- [6] G.L. Holleck *et al.*, in *Proc. 30th. Power Sources Symp.*, p. 68, Atlantic City, New Jersey (1982).
- [7] M. Broussely, F. Perton, J. Labat, R.J. Staniewicz and A. Romero, *Sixth International Meeting on Li Batteries*, Münster, Germany, Abstract No. Thu-02, p. 92 (1992).
- [8] T. Nagaura, "A Lithium Ion Battery", presented at the 4th. *International Rechargeable Battery Seminar*, Deerfield Beach, Florida (1990).
- [9] K.M. Abraham, in *Applications of Electroactive Polymers* (Ed. by B. Scrosati), Chap. 3, Chapman and Hall, London (1993).
- [10] K.M. Abraham and M. Alamgir, *Chem. Mater.*, **3**, 339 (1991).
- [11] K.M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1657 (1990).
- [12] M. Balkanski and C. Julien, in: J. R. Akridge and M. Balkanski (Eds.), *Solid State Microbatteries*, Plenum, New York, p. 269 (1990).
- [13] M.S. Dresselhaus, *Phys. Today*, **37**, 60 (1984).
- [14] M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv Phys.* **30**, 139 (1981).
- [15] H. Kamimura, *Phys. Today*, **40**, 64 (1987).
- [16] F.R. Gamble and T.H. Geballe, in: N.B. Hannay (Ed.), *Treatise on Solid State Chemistry*, Plenum, New York, 89 (1976).
- [17] W.Y. Liang, in: M.S. Dresselhaus (Ed.), *Intercalation in Layered Materials*, Plenum, New York, 31 (1987).

- [18] S.A. Solin, en: M.S. Dresselhaus (Ed.), *Intercalation in Layered Materials*, Plenum, New York, 145 (1987).
- [19] N. Wada, M. Suzuki, D.R. Hines, K. Koga, and H. Nishihara, *J. Mater. Res.* **2**, 864 (1987).
- [20] A.C.D. Newman, *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Wiley, New York (1987).
- [21] P. Aldebert, N. Baffier, J.J. Legendre and J. Livaje, *Rev. Chim. Minér.* **19**, 485 (1982).
- [22] M.S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, **12**, 1 (1978).
- [23] W.R. McKinnon and R.R. Hearing in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Ed. R.E. White, J.O. Bockris and B.E. Conway, **15**, 235, Plenum Press, New York (1983).
- [24] W.R. McKinnon, NATO ASI Series, **B 172**, 181 (1987).
- [25] A.P. Legrand and S. Flandrois, Ed., *Chemical Physics of Intercalation*, NATO ASI Series, **B 172**, Plenum Press, New York (1987).
- [26] M.B. Armand in *Materials for Advanced Batteries*, Ed. D.W. Murphy, J. Broadhead and B.C. Steele, p. 145, Plenum Publish., New York (1980).
- [27] W. Weppner and R.A. Huggins, *J. Solid State Chem.*, **22**, 297 (1977).
- [28] W. Weppner and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569 (1977).
- [29] C.J. Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins and W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 12, 2258-66 (1979).
- [30] A.F. Wells in *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [31] B.O. Marinder, *Chemica Scripta*, **26**, 547-60 (1986).
- [32] Tarjeta No. 37-1468 de la base de datos JCPDS-ICDD.
- [33] B.M. Gatehouse and A.D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **17**, 1545-54 (1964).
- [34] S. Iijima, *Acta Cryst.*, **A29**, 18-24 (1973).
- [35] F. Laves and W. Petter, *Helv. Physica Acta*, **32**, 617 (1964).
- [36] J.L. Waring and R.S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **72**, 175 (1968).
- [37] R.S. Roth and N.C. Stephenson, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*. Amsterdam, North Holland (1969).

- [38] T. Ekström and R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.*, **18**, 123 (1976).
- [39] P.J. England, J. Booth, R.J.D. Tilley and T. Ekström, *J. Solid State Chem.*, **44**, 60 (1982).
- [40] P.J. England and R.J.D. Tilley, *Chem. Scr.*, **20**, 102 (1982).
- [41] P.J. England and R.J.D. Tilley, *Chem. Scr.*, **23**, 15 (1984).
- [42] N.C. Stephenson and R.S. Roth, *Acta Crystallogr. Sect. B* **27**, 1010, 1018, 1025, 1031 (1971).
- [43] S. Schmid, R.L. Withers and J.G. Thompson, *J. Solid State Chem.*, **99**, 226 (1992).
- [44] T. Miyano and K. Kosuge, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 867 (1994).
- [45] S. Schmid, J.G. Thompson, A.D. Rae, B.D. Butler and R.L. Withers, *Acta Crystallogr., Sect. B* **51**, 698 (1995).
- [46] A.D. Rae, S. Schmid, J.G. Thompson and R.L. Withers, *Acta Crystallogr., Sect. B* **51**, 709 (1995).
- [47] N.C. Stephenson and R.S. Roth, *Acta Crystallogr. Sect., B* **27**, 1037 (1971).
- [48] A. Santaro, R.S. Roth and D. Minor, *Acta Crystallogr. Sect., B* **35**, 1202 (1979).
- [49] M. Lundberg, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 2274 (1965).
- [50] W. B. Pearson, Ed. *Structure Reports*, **29**, 305-7 (1964).
- [51] Tarjeta No. 25-922 de la base de datos JCPDS-ICDD (1993).
- [52] Stewart, Comberton, Filhol and J. Rodríguez-Carvajal, Programa AFFMA, *Affinement des Parameters de Maille* (1985).
- [53] L. Balewski and J.P. Brenet, *Electrochem. Technol.*, **5**, 527 (1967).
- [54] J. Philibert, *Atoms movements; Diffusion and Mass Transport in Solids*, Les Editions de Physique, Les Ulis (1991).
- [55] J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2089 (1985).
- [56] A. Martínez de la Cruz, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (1997).
- [57] Tarjeta No. 29-1323 de la base de datos JCPDS-ICDD (1993).
- [58] B. M. Gatehouse, A.D. Wadsley, *Acta Crystallographica*, **17**, 1545 (1964).
- [59] Roth et al., *J. Solid State Chem.*, **2**, 445 (1970).

- [60] S. Iijima and J.G. Allpress, *Acta Crystallogr.*, **A30**, 29-36 (1974).
- [61] S. Iijima, *Acta Crystallogr.*, **A34**, 922 (1978).

